

N° d'ordre: 000

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL - CLERMONT II

ECOLE DOCTORALE

DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

THESE

présentée par

Mohammed Réda RAMDANI

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

SPÉCIALITÉ : Matériaux et Composants pour l'Électronique

Titre de la thèse :

**Croissance sélective HVPE et VLS-HVPE d'objets et de
structures GaAs à morphologie contrôlée à l'échelle
sub-micrométrique et nanométrique**

Soutenue publiquement le

Mme	Yamina ANDRE	
M.	Joel CIBERT	Rapporteur
Mme	Evelyne GIL	Directeur de thèse
M.	Nicolas GRANDJEAN	Rapporteur
M.	Daniel PAGET	
M.	Alain SCHUHL	

*A mes Parents,
A mes soeurs Rima Lina & Meriem,
et aux gens que j'aime.*

Table des matières

Table des matières	3
Introduction générale	5
1 HVPE revisitée	11
1.1 Introduction	12
1.2 L'épitaxie et les technologies d'épitaxie	12
1.3 La HVPE aujourd'hui	17
1.4 La HVPE au LASMEA	19
1.5 Etude thermodynamique de la réaction de dépôt de GaAs par HVPE . .	20
1.5.1 Variation d'enthalpie libre de la réaction	20
1.5.2 Pressions partielles des précurseurs de croissance	23
1.5.3 Calcul des pressions partielles des éléments au-dessus du substrat	24
1.6 Description du dispositif expérimental	25
1.6.1 L'enceinte de réaction	26
1.6.2 Distribution des gaz	28
1.7 Croissance de GaAs dans le nouveau réacteur configuration 3 pouces . .	33
1.7.1 Préalables	33
1.7.2 Etude expérimentale de la croissance de GaAs sur substrat (001)	35
1.8 Modélisation cinétique de la croissance GaAs	40
1.8.1 La croissance de GaAs du point de vue microscopique	40
1.8.2 Modèle cinétique	41
1.9 Bilan	64
Bibliographie du chapitre 1	65
2 Croissance sélective de réseaux de bandes périodiques de GaAs par HVPE	67
2.1 Introduction	68
2.2 Les démarches de façonnage d'objets	69
2.2.1 Avantages de la démarche bottom-up par HVPE	72
2.3 Croissance sélective HVPE à l'échelle mésoscopique	75
2.3.1 Evolution des morphologies de croissance	75
2.3.2 Prévoir les morphologies de croissance : les constructions de Wulff	77

2.3.3 Mécanismes de croissance	84
2.4 Croissance sélective HVPE à l'échelle micrométrique	86
2.5 Façonnage d'objets à l'échelle sub-micrométrique : vers l'échelle nanométrique.	90
2.5.1 Etat de l'art de la synthèse de réseaux grating lines.	90
2.5.2 Croissance sélective HVPE à l'échelle sub-micrométrique et nanométrique	94
2.6 Bilan	104
Bibliographie du chapitre 2	106
3 Façonnage de pointes GaAs pour l'injection d'électrons polarisés de spin	109
3.1 Introduction	110
3.2 La géométrie de l'injecteur de spin	111
3.3 Etat de l'art	113
3.3.1 Façonnage de pointes par la démarche descendante (Top-down) .	113
3.3.2 Façonnage de pointes par la démarche ascendante (Bottom-up) .	117
3.4 Façonnage de pointes GaAs par HVPE	127
3.4.1 Façonnage de pointes GaAs dans le réacteur HVPE 1 pouce . . .	127
3.4.2 Façonnage de pointes GaAs dans le réacteur HVPE 3 pouces . .	131
3.5 Analyse d'un cantilever avec une pointe GaAs HVPE	133
3.5.1 Fabrication du cantilever	133
3.5.2 Pompage optique dans une pointe GaAs dopée p^+	135
3.5.3 Investigations optiques des propriétés de la pointe	137
3.6 Bilan	141
Bibliographie du chapitre 3	142
4 Synthèse de nanofils GaAs par HVPE	147
4.1 Introduction : des nanofils par HVPE ?	148
4.2 Synthèse de nanofils III-V (2000-2009)	150
4.2.1 Croissance sélective (sans catalyseur)	150
4.2.2 Croissance avec catalyseur : VLS	151
4.3 Croissance VLS par HVPE	155
4.3.1 Intérêt et avantages attendus de la HVPE :	155
4.3.2 Résultats expérimentaux : croissance de nanofils de GaAs par HVPE	157
4.3.3 La physique de la croissance catalytique en environnement HVPE : discussion	165
4.4 Bilan	171
Bibliographie du chapitre 4	172
Conclusion générale	177

A Expression des potentiels chimiques d'un gaz, d'une surface et d'un cristal.	181
B Calcul du rendement de décomposition de l'arsine	183
C Calcul des coefficients A , Z et C_{exp} relatifs au calcul du rendement de décomposition de l'arsine	191
D Design du masque contenant des ouvertures micrométriques	195
E Design du masque contenant des ouvertures sub-micrométriques	199

Principales notations

VPE	Vapour Phase Epitaxy
EPV	Epitaxie en Phase Vapeur
HVPE	Hydride vapour Phase Epitaxy
LPE	Liquid Phase Epitaxy
EPL	Epitaxie en Phase Liquide
MBE	Molecular Beam Epitaxy
EJM	Epitaxie par Jet Moléculaire
Cl-VPE	Chloride Vapour Phase Epitaxy
MOVPE	Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy
HR-EPBG	High Resolution Electron Beam Patterning Generator
RIE	Reactive Ion Etching
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
CAIBE	Chemically Assisted Ion Beam Etching
DRX	Diffraction de Rayons X
XRD	X-Ray Diffraction
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
TEM	Transmission Electron Microscopy
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
LED	Light Emitting Diode
VLS	Vapour Liquid Solid
NWs	Nanowires

Introduction générale

La synthèse de structures artificielles et de motifs à l'échelle micrométrique, sub-micrométrique voire nanométrique pose de réels problèmes technologiques : contrôle des morphologies, des facteurs de forme et de la période de répétition des motifs. Deux feuilles de route sont actuellement proposées. Le premier groupe de procédés met en œuvre des techniques d'attaque des motifs « top-down » (ou approches descendante) dans une matrice ou substrat semiconducteur : lithographie par bombardement électronique et HR-EPBG, lithographie X, lithographie de l'extrême UV, suivie par une attaque sélective sèche (RIE et DRIE, CAIBE) de la matrice semiconductrice. La deuxième voie consiste à réaliser ces structures non pas par attaque, mais par épitaxie sélective « bottom-up » (ou voie ascendante). L'épitaxie est l'une des étapes technologiques de fabrication des circuits intégrés. Elle consiste en le dépôt par croissance cristalline de couches fines d'épaisseur contrôlée. A la base, l'objectif des techniques « bottom-up » est d'éliminer les défauts éventuellement induits par les procédés d'attaque : on attend en effet des motifs générés par croissance d'être parfaitement définis au plan cristallin, montrant ainsi des interfaces abruptes et des facteurs de forme maintenus constants sur toute la hauteur des motifs. Il existe essentiellement trois méthodes permettant le dépôt de ces couches fines : l'épitaxie par jets moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy), l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux organométalliques (MOVPE : Metal Organic Vapour Phase Epitaxy), et l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE : Hydride Vapour Phase Epitaxy). La MBE et la MOVPE bénéficient d'un développement industriel important pour la fabrication de structures complexes de basse dimensionnalité à transitions abruptes, alors que la HVPE a progressivement disparu des laboratoires pour les III-V classiques. Elle n'a été ré-introduite que récemment pour la réalisation de quasi-substrats de GaN.

Deux laboratoires en Europe, KTH (Royal Institute of Technology) en Suède et le LASMEA, ont continué à étudier et à développer la HVPE pour les filières InP et GaAs. Les précurseurs de croissance des éléments III sont en HVPE des chlorures, GaCl et InCl. Ces molécules confèrent à la HVPE des propriétés de croissance particulières. Leur décomposition s'effectue rapidement, il n'y a donc pas de retard cinétique aux réactions de dépôt. C'est pourquoi une augmentation (ou diminution) de la sursaturation de phase vapeur se traduit sans délai par un déplacement de la réaction vers le dépôt (ou l'attaque). On peut ainsi dire que la HVPE est une méthode de croissance proche équilibre. Deux autres propriétés liées aux précurseurs chlorés sont particulières-

rement intéressantes à exploiter. D'une part, les molécules chlorées ne s'adsorbent pas sur des surfaces diélectriques. L'épitaxie sélective de III-V sur substrat partiellement masqué est ainsi possible. En fait, nous montrerons que la HVPE est intrinsèquement parfaitement sélective quelles que soient les caractéristiques géométriques du masque, orientation et rapport aires ouvertes/aires masquées, ce qui laisse une liberté totale de choix des structures en diamètre ou taille, et période ou densité de répétition des motifs. D'autre part, les dépôts sont gouvernés par les cinétiques de surface, c'est à dire par l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal. Les paramètres expérimentaux de croissance (température et composition de la phase vapeur) n'étant pas subordonnés à l'obtention de la sélectivité, ils peuvent être ajustés librement pour le contrôle de l'anisotropie de croissance des cristaux. Différentes morphologies tri-dimensionnelles peuvent ainsi être obtenues en jouant sur la hiérarchie des vitesses de croissance des faces de faible indice du cristal. Les avantages attendus sont :

1. des motifs à morphologie contrôlée présentant une large gamme de facteurs de forme (de 1 à 30), moins facilement accessibles par les procédés de croissance hors équilibre MOVPE et MBE ultra-vide,
2. des motifs définis au plan cristallin sur la totalité de leur volume (interfaces air / semiconducteur abruptes),
3. des substrats de grande surface de 2 et 3 pouces uniformément processés en une seule étape courte (de 1 à 20 minutes selon les facteurs de forme voulus),

les points 2 et 3 devant se révéler les points forts de cette technique de synthèse bottom-up par rapport aux procédés de structuration par attaque.

C'est bien le potentiel attendu du procédé HVPE à l'épitaxie sélective qui a relancé la technique pour les III-V classiques. A KTH, S. Lourdudoss et al. [1] ont étudié l'épitaxie sélective d'InP en vue d'optimiser la synthèse de mesas laser. Au LASMEA, ce sont les possibilités de façonnage 3D de structures périodiques et d'objets par épitaxie sélective qui ont été explorées. Le laboratoire a ainsi démontré que la HVPE permettait de synthétiser des réseaux périodiques de bandes ou de piliers et pyramides de GaAs et GaN présentant diverses morphologies contrôlées en jouant sur l'anisotropie de croissance des cristaux. Les premières études ont été développées à l'échelle micrométrique ; elles ont permis de déterminer la physique du façonnage à partir d'une réaction de condensation par des chlorures.

Cette étude à l'échelle mesoscopique a convaincu du potentiel particulier de la HVPE, lié à la physique des précurseurs chlorés. Les travaux présentés ici résultent d'une volonté à exploiter l'outil HVPE pour le façonnage d'objets et de structures à morphologie contrôlée par épitaxie sélective. Les échelles sub-micrométrique et nanométrique ont été investies par les techniques MBE et MOVPE depuis quelques dix ans ; il restait au LASMEA à porter la HVPE vers ces échelles. C'est une démarche de revalorisation de la HVPE : non pas pour la placer comme concurrente des procédés MBE et MOVPE, mais pour identifier sa valeur ajoutée le cas échéant, pour le façonnage de certains types d'objets à des échelles de structuration où elle n'est pas attendue.

Les réseaux de bandes ou « grating lines » sont les structures privilégiées des applications de cristaux à bande interdite photonique (BIP) en guidage 1D. Les dimensions contrôlées par l'équipe HVPE avant le début de mes travaux étaient micrométriques. Pour élargir le champ d'applications de ces structures et être crédible sur les applications BIP, il fallait diminuer les échelles de façonnage. Nous démontrerons la faisabilité de l'épitanie sélective à morphologie contrôlée à l'échelle sub-micrométrique sur des réseaux de bandes de GaAs. Nous montrerons en particulier que la HVPE permet de bénéficier d'une très forte anisotropie de croissance aux échelles 300 et 500 nm, conduisant à des structures à rapport de forme inégalé pour une synthèse ascendante.

Les pyramides ou pointes GaAs de dimension micrométrique ont été proposées pour la réalisation de cantilevers pour la microscopie à effet tunnel à courant polarisé de spin. L'Ecole Polytechnique (Palaiseau) et THALES R&T ont en effet déposé un brevet portant sur la réalisation de cantilevers à pointes semiconductrices GaAs dopées p, destinées à être excitées en face arrière par une lumière polarisée. Le photo-courant généré est polarisé de spin à l'apex de la pointe. Les pointes sont réalisées par épitanie sélective. Ceci a fait l'objet d'une partie des travaux décrits dans ce manuscrit.

L'échelle nanométrique a été abordée de manière fortuite. Comme nous le verrons, c'est en tirant leçon d'un substrat pollué, que nous avons développé la synthèse de nanofils par HVPE. Là encore, c'est la physique liée aux précurseurs chlorés qui permettra de générer des nanofils de GaAs de quelques dizaines de micromètres de long, des longueurs seulement démontrées jusqu'à présent sur silicium et germanium.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres. Le premier chapitre aborde les fondamentaux de la physique et des technologies des bâtis d'épitanie. Nous situerons le procédé HVPE d'un point de vue historique, de localisation géographique, physique et technique par rapport aux autres procédés de croissance des semiconducteurs III-V. Il nous a paru important de décrire la position particulière du LASMEA, seul laboratoire européen à investiguer la HVPE pour tous les III-V y compris les nitrures, et de replacer le procédé dans le contexte actuel des techniques épitaxiales. La première partie de mes travaux de thèse a été dédiée à la conception et à l'installation d'une enceinte HVPE 3 pouces. Nous présentons le nouveau dispositif expérimental et l'étude de la calibration de la croissance de GaAs dans le bâti 3 pouces en deuxième partie de chapitre. Nous finirons par la modélisation cinétique du dépôt de GaAs par HVPE.

Le deuxième chapitre est consacré à la croissance sélective de GaAs par HVPE. Les avantages de la démarche bottom-up HVPE par rapport aux autres techniques de croissance et par rapport à la démarche top-down seront mis en évidence. Nous verrons comment la croissance sélective de GaAs maîtrisée depuis quelques années au sein du LASMEA à l'échelle mesoscopique, a été transposée à l'échelle micrométrique puis à l'échelle sub-micrométrique pour le façonnage de « grating lines » de GaAs. Des rapports de forme inégalés dans la littérature bottom-up ont été obtenus.

Le troisième chapitre traite de la croissance sélective HVPE de GaAs sur des ouvertures circulaires pour le façonnage de pointes GaAs, utilisées comme injecteurs de spin. Cette étude a été développée dans le cadre d'un contrat ANR d'acronyme « SPIN-JECT ». Un état de l'art du façonnage de ces pointes est présenté, dans lequel j'ai confronté d'un côté la bottom-up et la top-down et d'un autre côté les différentes techniques bottom-up. L'étude du façonnage des pointes effectuée au LASMEA et les investigations optiques du cantilever avec une pointe GaAs effectuée par l'Ecole Polytechnique de Palaiseau sont ensuite exposées.

Le dernier chapitre est consacré à la synthèse de nanofils de GaAs par HVPE. Nous verrons l'origine de ces investigations, et un état de l'art est présenté à travers les deux approches utilisées pour la fabrication de ces nano-objets : croissance sélective et croissance catalytique. Nous décrirons la croissance des premiers nanofils de GaAs par HVPE, et montrerons que le régime de croissance basé sur une alimentation continue via la particule catalytique, assistée par une cinétique de déchloruration rapide, est à l'origine de l'obtention de nanofils très longs, de structure cristallographique et de diamètre constants.

Bibliographie

- [1] **E. Rodriguez Messmer ; T. Lindström ; S. Lourdudoss** - Journal of Crystal Growth 2000, Vol. 210, pp. 600.

Chapitre 1

HVPE revisitée

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les technologies d'épitaxie existantes. La HVPE sera située par rapport aux autres procédés de croissance. Nous présenterons l'étude thermodynamique de la réaction de dépôt de GaAs par HVPE, dont il faut tenir compte pour la conception d'un réacteur HVPE. La description et la mise en route de la nouvelle enceinte de réaction de dimension 3 pouces seront ensuite présentées. La croissance de GaAs dans cette enceinte sera étudiée. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous modéliserons le dépôt de GaAs par HVPE sur une surface GaAs (100).

1.2 L'épitaxie et les technologies d'épitaxie

Alors que la cristallogénèse a été étudiée depuis le début du XX^{ème} siècle, le terme « épitaxie » pour décrire le processus conduisant au dépôt d'un cristal sur un substrat de même structure n'a été introduit qu'en 1928 par Royer et al. [1]. Ethymologiquement, épitaxie vient du Grec : épi ($\varepsilon \pi \iota$) : sur, et taxi ($\tau \alpha \xi \eta$) : l'ordre. Cette technique consiste à utiliser la surface d'un cristal par définition parfaitement ordonnée, comme un support appelé substrat. Exposé et en interaction avec une phase mère liquide ou gazeuse, ce dernier servira de germe cristallin à une croissance ordonnée progressive, couche atomique après couche atomique, d'un monocristal de même orientation que le substrat initial. Cette couche pourra être dopée ou non pendant le procédé d'épitaxie. C'est donc un passage d'une phase A mère vers une phase A solide, et selon la nature de la phase mère, on peut distinguer trois techniques de croissance cristalline, l'épitaxie en phase liquide (LPE pour Liquid Phase Epitaxy), l'épitaxie en phase vapeur (VPE pour Vapour Phase Epitaxy) et l'épitaxie par jets moléculaires (MBE pour Molecular Beam Epitaxy).

La LPE a été introduite par Nelson et al. [2] des laboratoires RCA (Radio Corporation of America) en 1963, pour la croissance des structures semiconducteurs III-V. C'est la technique de croissance la plus simple à mettre en œuvre, exploitant le refroidissement d'un bain liquide de composition adéquate au contact du substrat. Le bain est porté à une température T très légèrement inférieure à celle de l'équilibre liquide-solide du matériau. Les vitesses de solidification standard sont de $60 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$. Des structures complexes comprenant plusieurs couches de composition différente peuvent être réalisées en mettant successivement le substrat en contact avec plusieurs bains pour la fabrication par exemple de LEDs III-V GaInAsP. Cependant, l'obligation de faire glisser le substrat d'un bain à un autre pour changer la composition de la couche déposée, empêche la réalisation d'interfaces d'hétérojonctions à transition abrupte. Ainsi la faisabilité et la reproductibilité de couches très minces sont les points faibles de cette technologie, limitant son champ d'applications. Il est également impossible de traiter en même temps sur plusieurs substrats. Ces limitations ont participé au développement des techniques VPE qui ont pris l'ascendant pour la croissance industrielle de couches et de structures de matériaux semiconducteurs.

Pour les techniques VPE, la phase mère est gazeuse. Il s'agit d'un processus de condensation. La VPE est basée sur le transport par un gaz vecteur, hydrogène, azote ou hélium, de molécules sources gazeuses adéquates jusqu'au substrat monocristallin sur lequel est réalisé le dépôt. Les principales étapes physico-chimiques (Fig.1.1) conduisant à la croissance épitaxiale sont :

- le transport des précurseurs gazeux de l'entrée du réacteur jusqu'au substrat par l'intermédiaire du gaz porteur,
- la diffusion gazeuse des précurseurs vers la surface du substrat,
- l'adsorption des espèces à la surface,
- la diffusion surfacique des ad-espèces jusqu'aux sites de nucléation préférentielle,
- la décomposition chimique des ad-espèces,
- l'incorporation des ad-atomes ou ad-molécules dans la couche épitaxiée,
- la désorption des produits secondaires non incorporés et retour vers la phase vapeur,
- la diffusion gazeuse et évacuation de ces derniers.

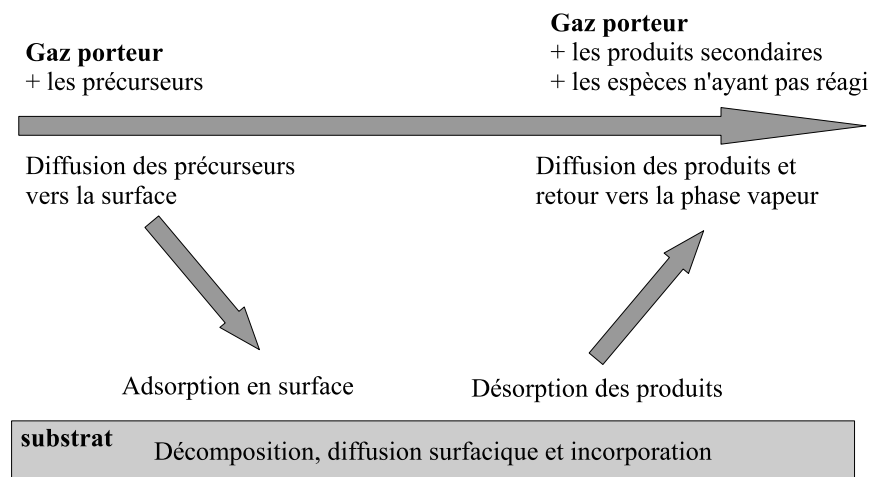


FIGURE 1.1 – *Processus entrant en jeu dans les méthodes VPE.*

La faisabilité des techniques VPE repose sur le contrôle de la composition de la phase vapeur et de la distribution des flux gazeux. Il existe plusieurs procédés VPE selon la nature chimique des sources gazeuses utilisées, qui contiennent les éléments constitutifs des couches semiconductrices à déposer. De la nature chimique de ces sources, dépendra le type de réacteur :

- à murs froids pour la MOVPE, où des composés organométalliques à radicaux alkyl sont utilisés comme précurseurs d'éléments III, et des organométalliques ou des hydrures comme précurseurs d'éléments V ;
- à murs chauds où on utilise des halogénures (les chlorures sont les plus communément employés) pour le transport des éléments III alors que les éléments V sont transportés sous forme d'halogénures pour la méthode dite « aux chlorures » ou

sous forme d'hydrures pour la méthode dite « aux hydrures ».

Le développement au début des années 60 des techniques de transport par les halogénures [3] appliquées à la croissance des semiconducteurs Si et Ge a permis un essor parallèle et rapide des méthodes à murs chauds pour les dépôts de l'arséniure de gallium. Pour ces méthodes à murs chauds, le gallium est transporté sous forme d'halogénures (GaCl , GaBr , GaI) ou d'oxyde Ga_2O . Ces espèces n'étant stables qu'à haute température, la technique du transport par un gaz porteur dans un réacteur à murs chauds s'impose, autrement dit l'enceinte de réaction est portée entièrement à haute température afin d'assurer la stabilité des précurseurs d'éléments III. La méthode aux chlorures (Cl-VPE pour Chloride Vapour Phase Epitaxy) et la méthode aux hydrures (HVPE pour Hydride Vapour Phase Epitaxy) utilise un transport du gallium par ses chlorures, alors que l'arsenic est synthétisé, soit par décomposition des trichlorures AsCl_3 et PCl_3 pour la Cl-VPE, soit à partir des hydrures AsH_3 et PH_3 pour la HVPE.

La Cl-VPE imaginée par Knight et al. [4] en 1965, a été la première approche VPE explorée. Les trichlorures, précurseurs d'éléments V, sont des composés liquides à température ambiante. Ces espèces sont décomposées thermiquement en atmosphère hydrogénée, et fournissent le gaz chlorhydrique (HCl) nécessaire à la formation des chlorures InCl et GaCl par passage sur des bains métalliques In et Ga. L'avantage majeur de la méthode aux chlorures réside dans la grande pureté des produits de départ (trichlorures et sources métalliques) et par conséquent dans la pureté des couches déposées. Cependant, les pressions partielles des éléments III et V ne peuvent être contrôlées de manière indépendante, rendant difficile le contrôle de la composition de la phase vapeur et des compositions x et y de couches ternaires ou quaternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. La méthode aux hydrures présente l'avantage de pouvoir agir séparément sur les pressions partielles de chaque espèce : les chlorures d'éléments III sont ici produits par passage à chaud d'un flux gazeux HCl provenant d'une bouteille externe, les éléments V sont amenés par des hydrures. Éléments III et V sont donc produits de façon totalement indépendante. La HVPE offre la possibilité d'étudier l'incidence des variations de la composition de la phase vapeur sur la vitesse de croissance et la composition du matériau déposé, d'où une compréhension plus aboutie des différents mécanismes physiques intervenant lors d'une épitaxie. Grâce aux progrès réalisés par les fournisseurs de gaz (taux d'impuretés garantis au ppb pour l' HCl), les couches réalisées par HVPE présentent de faibles taux de dopage résiduel, de l'ordre de 10^{15}cm^{-3} .

L'utilisation de précurseurs de croissance chlorés confère aux techniques Cl-VPE et HVPE leur propriété physique principale : la fréquence de déchloruration est rapide, au moins sur l'orientation (100) pour les III-V. Il n'y a donc pas de retard cinétique aux réactions de dépôt ; une augmentation (ou diminution) de la sursaturation de la phase vapeur entraîne quasi instantanément un déplacement de la réaction vers la formation du solide (ou vers sa sublimation). C'est ainsi que les procédés Cl-VPE et HVPE sont considérés comme proche équilibre. De plus, comme nous le verrons plus loin, la géométrie de distribution des gaz dans l'enceinte de réaction peut être optimisée de sorte que la croissance soit principalement gouvernée par les cinétiques d'échange entre la

phase vapeur et la surface du substrat. Une grande plage de variation des vitesses de croissance peut alors être obtenue pour les composés III-V en jouant sur la température et la composition de la phase vapeur : de 1 à 100 $\mu\text{m.h}^{-1}$, la vitesse en conditions expérimentales standard étant de 30 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Cette vitesse « élevée » ainsi que l'impossibilité d'effectuer des variations de composition en éléments III rapides dans la phase gazeuse (l'élément III est produit dans une zone amont de l'enceinte de réaction), ont joué en défaveur des techniques Cl-VPE et HVPE, lorsque les besoins en hétérostructures de basse dimensionnalité sont apparus. Une autre limitation s'est imposée comme rédhibitoire : il est impossible de déposer des couches comportant de l'aluminium dans des réacteurs à murs chauds. Les réactions impliquant des chlorures d'aluminium sont endothermiques, et les essais effectués dans les années 60 ont conduit systématiquement à des dépôts parasites sur les parois des réacteurs déplaçant presque totalement la phase gazeuse en amont des substrats. La MOVPE développée à la fin des années 60 s'est alors imposée.

La première croissance de GaAs effectuée par MOVPE date de 1969. Les dépôts ont lieu dans des réacteurs dits à murs froids car les molécules sources d'éléments III sont stables à température ambiante. Elles sont produites indépendamment à l'extérieur du réacteur, et transportées à froid jusqu'à l'enceinte de réaction. En conséquence, les parois du réacteur peuvent rester froides, seul le substrat est placé sur un suscepteur chauffant [5]. La décomposition des molécules gazeuses s'effectue alors au voisinage du substrat dans une zone de fort gradient de température. Pour la croissance d'alliages à base de semiconducteurs III-V, les sources d'éléments III sont des métaux radicaux organiques de la forme $R_n\text{-III}$ où R est un radical éthyl (C_2H_5) ou méthyl (CH_3) et les sources d'éléments V sont en général les hydrures arsine (AsH_3) et phosphine (PH_3). Les hydrures sont sous forme gazeuse provenant de bouteilles alors que les métaux organiques sont contenus sous forme liquide à température ambiante dans des bulleurs thermostatés et leur pression de vapeur à l'équilibre varie entre 0.1 et 100 torr. Un gaz vecteur est véhiculé dans ces bulleurs qui seaturent en pression du précurseur considéré, dont la concentration dépendra de la température du bain liquide. La MOVPE permet de réaliser des structures multi-couches à interfaces abruptes grâce à des transitoires très courts. En effet, la durée de ces transitoires est déterminée uniquement par la rapidité du changement de composition de la phase vapeur. Or, tous les gaz précurseurs proviennent de l'extérieur de l'enceinte de réaction. L'utilisation de vannes à deux ou trois voies, placées en aval de la production des éléments III et V [5, 6], permet d'en assurer la distribution de façon quasi instantanée en zone dépôt ou en zone d'évacuation du réacteur de croissance MOVPE.

D'un point de vue de la physique de la croissance, la MOVPE bénéficie de la lenteur de décomposition des précurseurs de croissance. Les réactions de dépôt sont hors équilibre, la vitesse de croissance standard est de 3 à 4 $\mu\text{m.h}^{-1}$. Il est alors aisé de contrôler le dépôt sur des épaisseurs de quelques dizaines d'angström. Enfin, les composés et alliages à base d'aluminium peuvent être réalisés sans problème.

La technique de croissance la plus récente mise en œuvre est la croissance par jets moléculaires. Elle a été expérimentée à partir des années 70, tout d'abord aux Etats Unis (laboratoires Bell et IBM) puis en Europe, en Russie et au Japon. La mise au point de cette méthode a été relativement longue. Ce n'est qu'au début des années 80 que la communauté scientifique a reconnu l'intérêt de la MBE grâce notamment à la réalisation du premier laser à multi-puits quantiques [7] et du premier transistor à gaz 2D d'électrons HEMT (High Electron Mobility Transistor) [8]. La MBE consiste à faire croître un matériau dans une enceinte sous ultra haut vide (UHV pour Ultra High Vacuum) par l'interaction d'un flux d'atomes ou de molécules avec la surface de l'échantillon à une certaine température. Elle permet de faire croître des couches de plusieurs cm^2 de surface à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Les jets atomiques ou moléculaires sont produits à partir de la sublimation de poudres solides, contenus dans des creusets situés au sein de cellules à effusion de type Knudsen séparées portées à haute température (de 300 à 1300 K). Ces creusets sont réalisés en nitrure de bore pyrolytique, stable et peu réactif jusqu'à 2000 K. Les flux sortant seront déterminés par la pression de vapeur de l'élément ou du composé. L'avantage de cette croissance lente qui permet le contrôle du dépôt à la monocouche près est de pouvoir obtenir des interfaces abruptes et des structures de basse dimensionnalité multiples. La diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED pour Reflection High Energy Electron Diffraction) permet de suivre en temps réel la dynamique de la croissance à la monocouche près et donc de contrôler le nombre de monocouches déposées. L'autre avantage majeur de la MBE est la mesure des propriétés chimiques et physiques in-situ après croissance : spectroscopie Auger, ESCA (XPE ou UPS).

Des variantes à la MBE ont été successivement développées. La MOMBE (Metal-Organic MBE) et la GSMBE (Gaz Source MBE) utilisent des sources gazeuses pour les éléments III (organo-métalliques) pour la MOMBE, et les gaz d'éléments V arsine ou phosphine pour la GSMBE en amont des cellules de Knudsen. La CBE (Chemical Beam Epitaxy) combine les deux techniques précédentes avec éléments III et éléments V approvisionnés à partir de sources gazeuses. L'avantage à utiliser des gaz en amont des cellules est que l'on peut contrôler très précisément les concentrations en éléments par l'utilisation de débitmètres. La CBE bien que très lourde d'un point de vue technique, permet ainsi de réaliser des hétérostructures multiples à composition contrôlée de basse dimensionnalité à interfaces abruptes. La MBE et techniques associées sont aujourd'hui utilisées pour la production industrielle des composants optoélectroniques III-V et sont les outils privilégiés des laboratoires de recherche publics et privés pour la synthèse d'hétérostructures complexes.

1.3 La HVPE aujourd'hui

La méthode aux hydrures a été abandonnée dans les années 80 au profit de la MOVPE et de la MBE qui ont été développées à l'échelle industrielle et se sont imposées pour la réalisation d'hétérostructures composants des III-V. Depuis les années 90, la HVPE connaît un regain d'intérêt grâce à la filière nitrure. Les fortes vitesses de croissance atteintes par le procédé HVPE en ont fait un candidat idéal pour la fabrication de quasi-substrats de GaN. L'introduction d'étapes de croissance sélective dans la réalisation de structures III-V a également boostée la HVPE pendant quelques années (90 à 2000). Il nous a semblé intéressant de quantifier l'intérêt portée par la communauté scientifique à la MBE, la MOVPE et la HVPE. Une recherche bibliographique a permis de lister le nombre d'articles relatifs aux trois procédés d'épitaxie parus depuis 1982 :

- MBE : environ 14500 articles,
- MOVPE : environ 16000 articles,
- HVPE : environ 790.

Dans un contexte de recherche portant sur la synthèse d'hétérostructures complexes de basse dimensionnalité, il est normal que la MBE soit la plus utilisée dans la communauté. La HVPE ayant disparu des laboratoires d'étude et de synthèse des III-V à la fin des années 80, il est également normal de la voir citée sur un nombre restreint de travaux, portant de plus sur les nitrures à plus de 90 %.

De fait, il existe en Europe uniquement huit laboratoires, dont le LASMEA, possédant des réacteurs de croissance de type HVPE (Fig.1.2) :

1. le Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications CRHEA, et sa start-up LUMILOG - France -,
2. le département de physique, chimie et biologie (IFM) de l'Université de Linköping - Suède -,
3. le département Technologie des Matériaux (TMI) de l'Institut Ferdinand-Braun FBH - Allemagne -,
4. l'Institut des Molécules et des Matériaux (IMM) de l'Université Radboud Nijmegen - Pays Bas -,
5. l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne - Suisse -,
6. THALES Research and Technology, Palaiseau - France -,
7. l'institut KTH : Royale Institute of technology / Department of Microelectronics and Information Technology (IMIT), - Suède -.

La majorité de ces équipes ont fait le choix de développer l'outil de croissance HVPE pour l'élaboration de quasi-substrats de GaN. Ce choix s'est imposé à la communauté scientifique puisque toutes les structures optoélectroniques de la filière des nitrures sont actuellement épitaxiées sur hétéro-substrats, ce qui génère des taux de défauts (dislocations, cracks) élevés (de 10^8 à 10^{10} cm⁻²) dûs au désaccord de maille et à la différence de dilatation thermique des hétéro-substrats et des structures épitaxiées. Une des voies

FIGURE 1.2 – *L'outil de croissance HVPE en Europe.*

explorées visant à une réduction des défauts dans les structures est l'élaboration de quasi-substrats de GaN, par la fabrication de couches de plus de $300\ \mu\text{m}$ par un procédé d'épitaxie. Compte tenu des épaisseurs visées, seul le procédé HVPE à vitesse de dépôt élevée ($>50\ \mu\text{m/h}$) peut être exploité pour la réalisation de ces quasi-substrats. A notre connaissance, seul l'institut KTH explore encore les possibilités qu'offre la HVPE pour la croissance de semiconducteurs de la filière InP. Cet intérêt a été matérialisé par un article paru en 1991 portant comme titre « La HVPE : une renaissance pour la VPE » [9]. En 1998, le groupe a démontré la flexibilité de la HVPE, qui peut être adaptée pour la fabrication de nanostructures [10]. Des fils couchés d'InP ont été obtenus sur un substrat GaAs contenant des bandes ouvertes par FIB (Focused Ion Beam). THALES R & T a également développé la croissance de GaAs, sur des programmes développés en partie en collaboration avec le LASMEA : GaAs/Si par croissance dirigée dite « conformat », et croissance de GaAs à orientation périodique pour la réalisation de sources accordables infra-rouge [11]. Aujourd'hui, si l'on s'en tient aux travaux publiés,

seul un groupe aux USA (le Air Force Research Lab en collaboration avec l'Université de Stanford) et le LASMEA travaillent à la HVPE des semiconducteurs des filières GaAs et InP.

1.4 La HVPE au LASMEA

Le LASMEA est le seul laboratoire universitaire français possédant deux réacteurs HVPE « home-made » dédiés à la croissance de tous les semiconducteurs III-V. Pour les nitrures, le LASMEA est intervenu dans l'étude fine des mécanismes de croissance de GaN à partir de GaCl_g et un gaz vecteur mixte $\text{H}_{2g}/\text{N}_{2g}$ [12], qui lui a permis de déterminer des conditions de dépôt stabilisé à vitesse de croissance élevée ($60 \mu\text{m/h}$) sans déplétion parasite de la phase vapeur. Ce procédé garantit le contrôle stable des paramètres de croissance sur de longues durées de dépôt, nécessaires à l'élaboration de couches épaisses à vocation de quasi-substrat. Le LASMEA a ainsi obtenu des couches de $450 \mu\text{m}$ d'épaisseur de qualité morphologique et optique optimum sur des templates GaN-MOVPE de 2 cm^2 de surface. En parallèle, le LASMEA a continué à développer la croissance HVPE pour les semiconducteurs III-V (Ga,In)-(As,P) et en particulier pour le GaAs du point de vue expérimental [13, 14] et du point de vue de la modélisation théorique des dépôts [15]-[17], sur des programmes de recherche développés en collaboration avec THALES R & T. Les problématiques adressées portaient sur l'épitaxie sélective de GaAs sur substrat de silicium, et l'épitaxie de GaAs sur substrat de GaAs à orientation retournée périodiquement $(001)/(00\bar{1})$ sur des périodes micrométriques. Dans les deux cas, les études expérimentales passaient par l'étude des conditions de sélectivité en environnement HVPE, et du contrôle des morphologies en fonction des orientations. Les résultats obtenus entre les années 1992 et 2002 à l'échelle micrométrique ont révélé le potentiel de la HVPE au façonnage d'objets 3D à morphologie contrôlée par épitaxie sélective. Ce potentiel qui tient à la physique de la croissance à partir de précurseurs chlorés, sera longuement discuté au chapitre 2 de ce manuscrit. Cette même physique se devait d'être investiguée pour des échelles sub-micrométriques, ce qui a motivé nos travaux de thèse.

L'enceinte quartz du bâti HVPE des III-V classiques avait vingt ans lorsque je suis arrivé au laboratoire. Dans le cadre de ma thèse, j'ai tout d'abord travaillé à la conception et à la mise en place d'un nouveau réacteur HVPE pour la croissance de semiconducteurs (Ga,In)-(As,P) : Si, Zn. L'ancien bâti pouvait accueillir et traiter des substrats de diamètre inférieure à 1 pouce (nous l'appellerons réacteur 1 pouce par la suite). Afin d'assurer la compatibilité avec les process de traitement des substrats (masquage) pré-épitaxiaux, en particulier pour le programme de fabrication de cantilevers pour la microscopie à champ proche (ANR « SPINJECT »), nous avons conçu une enceinte pouvant accueillir des substrats de 3 pouces. Deux paramètres président à la conception d'un réacteur d'épitaxie : le contrôle de la distribution des gaz et les conditions thermodynamiques de réalisation des dépôts.

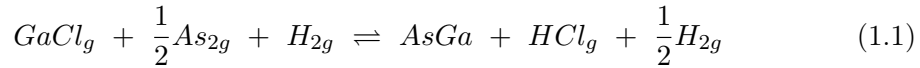
1.5 Etude thermodynamique de la réaction de dépôt de GaAs par HVPE

L'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures de GaAs suppose d'amener au-dessus du substrat les éléments gazeux nécessaires à la croissance : les précurseurs d'éléments III chlorés GaCl et les précurseurs d'éléments V sous forme d'hydrures AsH₃.

1.5.1 Variation d'enthalpie libre de la réaction

Les espèces gazeuses introduites dans le réacteur HVPE pour la croissance de GaAs sont l'hydrogène, le chlorure d'hydrogène et l'arsine. Le flux HCl est introduit dans une cellule contenant un bain métallique de gallium. Les molécules GaCl sont produites par réaction des molécules HCl avec la surface du bain de Ga. La réaction est effectuée à température supérieure à 750 °C, dans une zone amont de l'enceinte HVPE. Par suite, les précurseurs chlorés sont transportés à chaud jusqu'au substrat. Lorsque l'arsine pénètre dans le réacteur chauffé à plus de 750 °C, elle est totalement décomposée en molécules As_{2g} et As_{4g} que l'on peut considérer dans un premier temps à l'équilibre. Le calcul du rendement de décomposition (ou cracking) de l'arsine en fonction de la température et du temps de séjour du gaz dans le réacteur a été publié [18].

Le dépôt de GaAs par HVPE a donc lieu selon la réaction suivante :



L'indice « g » signifie que la molécule est sous forme gazeuse.

Les dépôts en HVPE sont effectués au voisinage de l'équilibre thermodynamique. Il n'y a pas de retard cinétique à l'évolution de la réaction, qui peut avoir lieu dans le sens du dépôt sur le substrat, comme dans le sens d'une attaque HCl de la surface du substrat par variation de la composition de la phase vapeur. Un paramètre γ dit de sursaturation de la phase vapeur est utilisé, définissant l'état d'avancement de la réaction de dépôt par rapport à l'équilibre à la température T, lequel est caractérisé par une constante d'équilibre $K_{eq}(T)$. La sursaturation γ est exprimée à partir des pressions partielles des quatre éléments gazeux participant à la croissance :

$$\gamma = \frac{[GaCl][As_2]^{1/2}[H_2]^{1/2}}{[HCl]K_{eq}(T)} - 1 \quad (1.2)$$

Avec : [i] : pression partielle de la molécule gazeuse i, $K_{eq}(T)$: constante d'équilibre de la réaction de dépôt de GaAs (Eq. 1.1) à la température T,

$$K_{eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G(T)}{kT}\right) \quad (1.3)$$

Où $\Delta G(T)$: enthalpie libre de la réaction à la température de croissance T .

Ainsi écrite :

- $\gamma = 0$ correspond à l'équilibre de la réaction,
- $\gamma > 0$ correspond à un dépôt forcé,
- $\gamma < 0$ correspond à une attaque forcée.

Le paramètre γ peut être modifié en faisant varier les pressions partielles de GaCl, As₂, mais également d'HCl. L'introduction d'un flux indépendant d'HCl permet de diminuer la sursaturation et en première analyse, de diminuer la vitesse de croissance. Ce flux supplémentaire HCl sera appelé HCl additionnel (HCl_{add}) (Fig.1.6).

La variation de l'enthalpie libre associée à la réaction de dépôt de GaAs peut être calculée à partir des tables de données thermodynamiques à différentes températures (Fig.1.3). Elle est calculée dans le sens de l'interprétation suivante : une variation $G(T)$ négative à la température d'épitaxie T correspond à un dépôt du solide GaAs, une variation $G(T)$ positive, correspond à un déplacement de l'équilibre vers les réactants, c'est à dire vers la phase gazeuse.

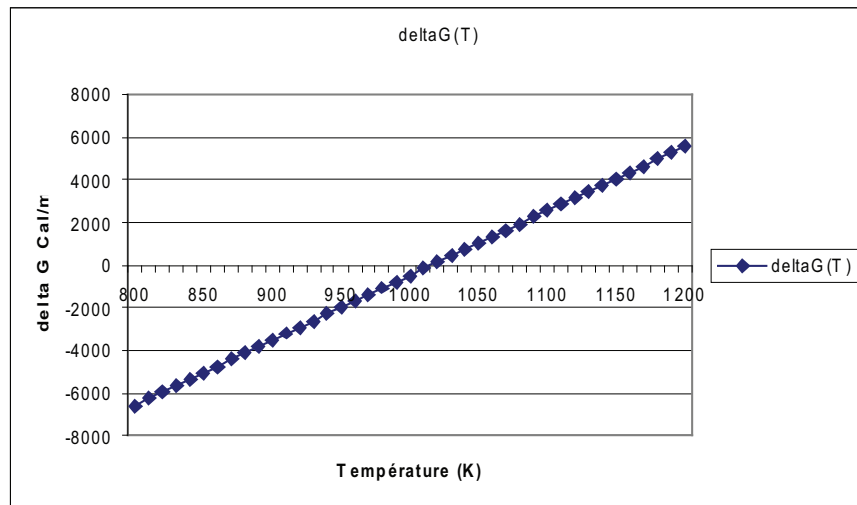


FIGURE 1.3 – Variations de l'enthalpie libre $G(T)$ de la réaction de dépôt (Eq.1.1) en fonction de la température.

Les calculs de thermodynamique macroscopique prévoient que le dépôt de GaAs est favorisé à basse température jusqu'à $T = 1015$ K, puis la réaction s'inverse. Il conviendra d'étudier les cinétiques des mécanismes microscopiques conduisant à la formation du solide, avant que de conclure que le dépôt s'effectue d'autant mieux à 600 K qu'à 1000 K (discuté au paragraphe 1.8). Les enseignements de la thermodynamique macroscopique permettent néanmoins de cibler la température maximum de dépôt de GaAs (800 °C). La détermination de la variation de l'enthalpie $\Delta H(T)$ de la réaction en fonction de la

température montre que la réaction de formation de GaAs solide à partir de GaCl_g et $\text{As}_{2g}/\text{As}_{4g}$ est exothermique. Elle aura lieu préférentiellement en zone froide de réacteur. L'évaluation des variations d'enthalpie $\Delta G(T)$ et $\Delta H(T)$ de la réaction de dépôt permet de définir le profil thermique à établir. Ainsi, il devra être décroissant afin d'assurer :

- un point chaud en zone centrale (zone de rencontre des flux d'éléments III et des flux d'éléments V), non thermodynamiquement favorable à la formation d'un dépôt solide ;
- un point froid en zone dépôt où est placé le substrat, thermodynamiquement favorable à la croissance du solide.

Ce profil va permettre de forcer la croissance vers la zone dépôt et de limiter le dépôt parasite de GaAs sur les parois de l'enceinte de réaction en amont du substrat. Cette consommation de matière première inutile doit être évitée, d'autant plus qu'elle génère un dégagement d'espèces gazeuses HCl qui peut attaquer la couche épitaxiale sur le substrat placé en aval.

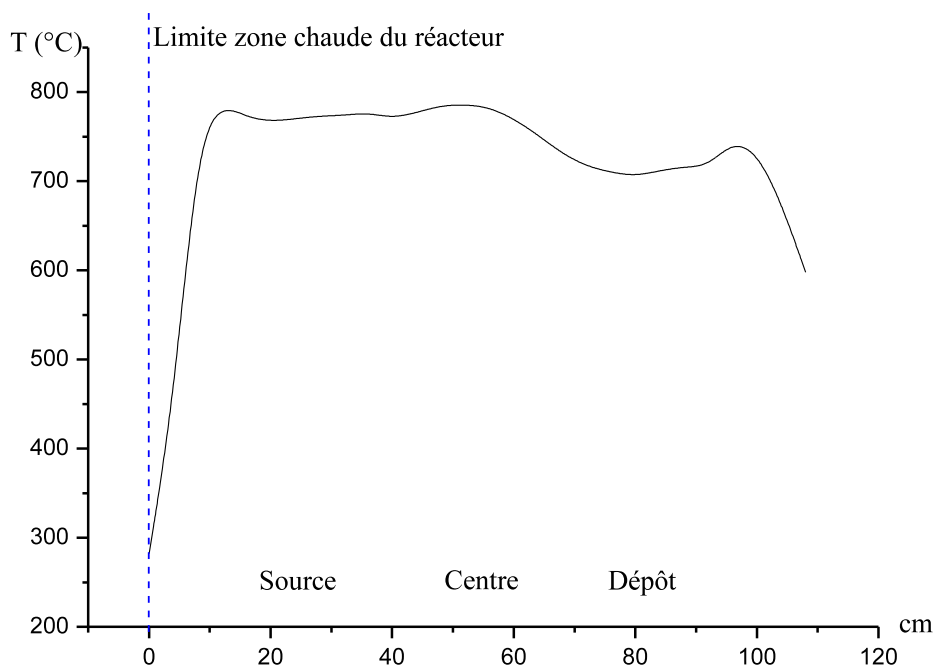


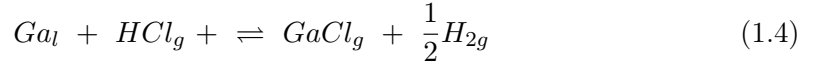
FIGURE 1.4 – Profil thermique du réacteur utilisé pour la croissance de GaAs par HVPE.

On notera que les réactions de dépôt mises en jeu en MOVPE sont endothermiques, ce qui justifie la configuration murs froids / substrat chaud des bâtis MOVPE.

1.5.2 Pressions partielles des précurseurs de croissance

Nous allons préciser quelques points importants concernant la formation des précurseurs de la croissance de GaAs par HVPE.

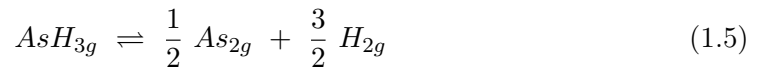
Les molécules GaCl_g sont synthétisées à l'intérieur du réacteur par le passage d'un flux de gaz HCl sur un bain liquide de gallium ultra pur selon la réaction :



L'étude en spectrométrie de masse menée par V. S. Ban [19] de la réaction HCl_g/Ga_l n'a montré la présence d'aucun autre chlorure que GaCl_g . Le calcul du rendement de la source de gallium en fonction du débit d' HCl introduit a déjà été détaillé dans la littérature [20].

La réaction est effectuée à haute température (typiquement 1043 K) dans une zone dite source, qui doit être isolée de la zone où est placé le substrat jusqu'au moment de l'initiation de la croissance sur celui-ci. En sortie de source gallium, les molécules GaCl doivent être maintenues dans leur transport à haute température pour assurer leur stabilité jusqu'au substrat GaAs placé en aval.

Le gaz arsine pur ou dilué dans de l'hydrogène est acheminé de manière indépendante depuis sa bouteille de stockage jusqu'à l'enceinte de réaction. L'introduction de l'arsine dans le réacteur doit être faite dans une zone qui ne soit pas en contact avec la zone source où sont produites les molécules chorées, afin d'éviter tout dépôt parasite avant le début de la croissance. A cet effet, une zone appelée zone mélange est délimitée au centre du réacteur pour l'introduction des hydrures dans le réacteur. Une fois introduites dans le réacteur à « murs chauds », les molécules AsH_3 se transforment en molécules As_2/As_4 selon les réactions de décomposition et d'équilibre des espèces arséniées suivantes :



Pour des températures supérieures à 600 °C, l'étude thermodynamique prévoit une décomposition ou « cracking » quasiment complète de l'arsine suivant la réaction 1.5. Déterminer le rendement de la réaction de décomposition de l' AsH_{3g} s'avère important pour identifier la composition de la phase vapeur à la sortie du tube d'amenée de l'hydruire. Du rendement dépendent les concentrations en espèces AsH_{3g} et As_{2g} . La connaissance de ces concentrations permet de déterminer l'espèce qui rentre en jeu lors du processus de croissance.

F. Lassalle et al. [18] ont proposé à partir des résultats de Den Baars et al. [21], un modèle de pyrolyse de l'arsine semblable au mécanisme de décomposition de PH_3

proposé par Harrous et al. [22] (Fig.1.5).

La troisième étape de cette décomposition est gouvernée par une réaction de désorption des molécules AsH adsorbées à la surface du quartz. Le rendement de décomposition dépend de la surface de quartz en contact avec le gaz et du temps de séjour des molécules AsH₃ à l'intérieur du tube définissant le degré de recouvrement de la surface de quartz en molécules AsH.

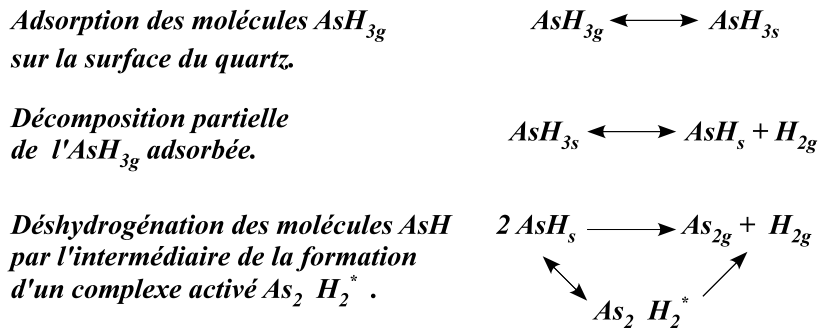


FIGURE 1.5 – Décomposition de l'arsine.

La pression partielle d'arsine et des éléments gazeux As₂/As₄ est calculée ainsi en sortie du tube d'amenée de l'hydruire en fonction du rendement de cracking (voir Annexe.B et Annexe.C). On peut montrer que le rendement est voisin de 1.

Les pressions de GaCl_g et HCl_g en sortie de la zone source, et les pressions des espèces arséniées en sortie de tube hydruire (zone de mélange centrale) constituent les valeurs limites introduites dans le calcul des pressions partielles des éléments gazeux au-dessus du substrat (zone dépôt).

1.5.3 Calcul des pressions partielles des éléments au-dessus du substrat

Par suite, les pressions partielles des espèces gazeuses présentes au dessus du substrat, GaCl_g, HCl_g, H_{2g}, As_{2g}, As_{4g} et AsH_{3g} sont déterminées à partir de la résolution des systèmes d'équations des constantes d'équilibre, de conservation de la matière et de pression totale (1 atmosphère). Les méthodes de calcul sont détaillées dans la littérature [23, 20].

Précisons cependant le traitement accordé aux espèces arséniées. A. Porte et al. [24] ont montré que l'équilibre As_{2g}/As_{4g} n'avait pas le temps de s'établir dans le réacteur 1 pouce, compte tenu des vitesses de passage des gaz et de la distance parcourue avant le substrat (donc du temps de séjour). Ceci modifiait la pression partielle d'As₂ à prendre

en compte, ce qui a été introduit sous la forme d'un paramètre d'écart à l'équilibre. Nous avons donc calculé deux cartographies des pressions partielles des espèces au-dessus du substrat : une en considérant l'équilibre As_2/As_4 atteint, l'autre en considérant un écart à l'équilibre paramétré sur les expériences de croissance effectuées dans le réacteur 1 pouce. En effet, le temps de séjour en zones mélange et dépôt des molécules gazeuses est en configuration 3 pouces beaucoup plus long que pour la géométrie 1 pouce, et on peut s'attendre à ce que l'équilibre As_2/As_4 soit établi.

C'est l'étude de la cinétique de la réaction de formation du solide GaAs (éq. 1.1) qui permettra de déterminer la cartographie à considérer.

L'étude cinétique sera développée au paragraphe 1.8.

Comme nous venons de le voir, l'étude thermodynamique nous dicte certains paramètres importants à prendre en compte lors de la conception d'un réacteur HVPE. La géométrie et le design du nouveau réacteur HVPE 3 pouces ont été conçus par le LASMEA, et la fabrication a été confiée à un artisan verrier.

1.6 Description du dispositif expérimental

Un réacteur d'épitaxie HVPE dédié à la croissance de semiconducteurs III-V doit satisfaire aux exigences suivantes :

- une enceinte de réaction neutre aux réactions mises en jeu lors du processus d'épitaxie, afin de pouvoir supporter des variations de température importantes sans se déformer ni se décomposer ;
- une zone source au sein de l'enceinte de réaction réservée à la production des chlorures ;
- un gradient thermique contrôlé de manière à éviter l'apparition de tout point froid entre les sources et le substrat ;
- une distribution de gaz adaptée au processus de croissance des III-V et assurant également la protection et la stabilisation de la surface des substrats pendant les phase de montée et de descente en température.

On doit également prévoir de pouvoir assurer des variations rapides de composition de la phase vapeur afin de permettre la réalisation d'hétérostructures aux transitions, qu'elles soient de composition ou de dopage, les plus abruptes possibles.

Un bâti d'épitaxie en phase vapeur comporte les éléments suivants :

- une enceinte de réaction en quartz ;
- un four thermique relié à une baie de régulation de la température ;
- un circuit d'alimentation et de distribution des gaz ;
- un système d'évacuation des gaz en sortie du réacteur ;
- un sas sous balayage azote permettant l'introduction et la sortie des substrats.

1.6.1 L'enceinte de réaction

Le réacteur est en quartz (silice synthétique) de haute pureté (teneur en impuretés métalliques inférieure à 8 ppm) d'une longueur totale de 1.55 m. Le quartz est un matériau dur (7 à l'échelle de Mohs = échelle de dureté d'un matériau) qui fond à 1750 °C, et supporte des variations de température importantes, sans déformation (coefficient de dilatation nul).

L'enceinte de réaction en quartz comporte trois zones (Fig.1.6 et 1.7) :

- la zone source de 80 mm de diamètre (elle était de 55 mm de diamètre dans la configuration 1 pouce), où peuvent être placées deux ampoules en quartz indépendantes, l'une contenant un bain métallique liquide de gallium et l'autre un bain métallique liquide d'indium, dans lesquelles circule à chaud ($T > 750$ °C) de l' HCl_g pour la production des précurseurs d'éléments III, GaCl et InCl. Lorsque seul le matériau GaAs est déposé, la deuxième ampoule est remplacée par un simple tube d'amenée où circule de l'hydrogène ;
- la zone de mélange ou zone centre constituée de deux tubes concentriques d'un diamètre respectif de 120 mm et de 100 mm, portée à plus haute température par rapport à la zone source afin d'assurer la stabilité des précurseurs d'éléments III chlorés et d'homogénéiser la phase vapeur avant d'atteindre le substrat. La phase vapeur est constituée des précurseurs des éléments III poussés par un flux vecteur depuis la zone source et des précurseurs des éléments V qui sont transportés dans un tube indépendant connecté à cette zone centre ;
- la zone de dépôt délimitée par le tube de 100 mm de diamètre (elle était de 25 mm de diamètre dans la configuration 1 pouce) correspondant à une géométrie 3 pouces. Une zone de balayage, ou d'évacuation des gaz appelée aussi by-pass, totalement isolée de l'échantillon, est délimitée par l'espace entre les deux tubes.

L'enceinte de réaction est placée dans un four de type « sarcophage » de marque AET régulé sur sa longueur suivant six zones, ce qui permet de contrôler les gradients thermiques répondant aux impératifs thermodynamiques des réactions de dépôt. L'alimentation en puissance de chaque zone du four est indépendante, assurée par un bloc thyristors commandé par des régulateurs PID. J'ai établi plusieurs profils de température du type présenté au paragraphe 1.5, (Fig.1.4) permettant d'assurer en zone centrale un point chaud non thermodynamiquement favorable à la formation d'un dépôt solide sur les parois en quartz du réacteur en amont du substrat, et en zone dépôt un point froid ($T < 770$ °C) thermodynamiquement favorable au dépôt solide. La figure 1.8 montre une vue d'ensemble du dispositif expérimental HVPE.

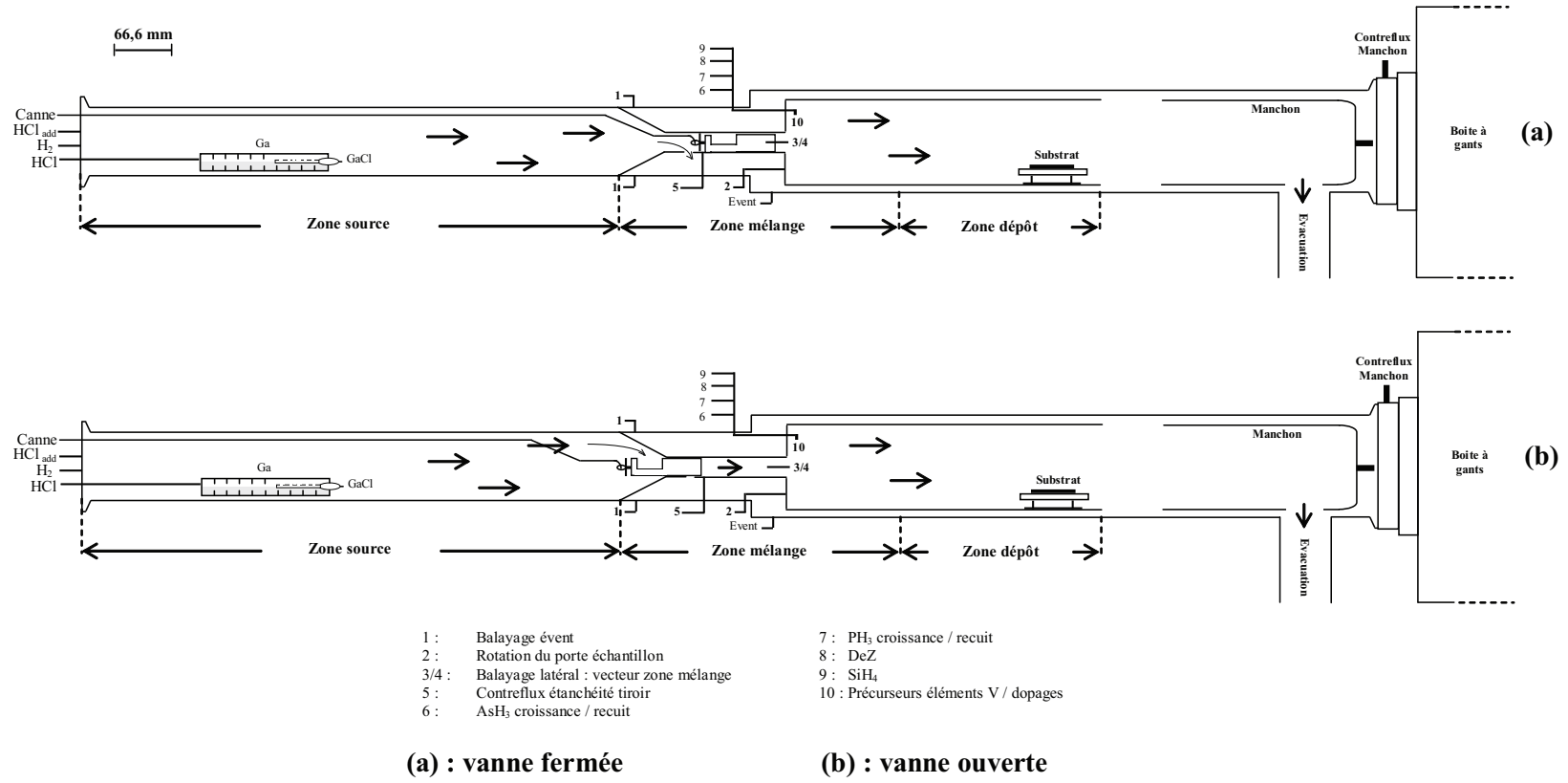


FIGURE 1.6 – Schéma de la cartographie d'arrivées des gaz du réacteur HVPE 3 pouces.

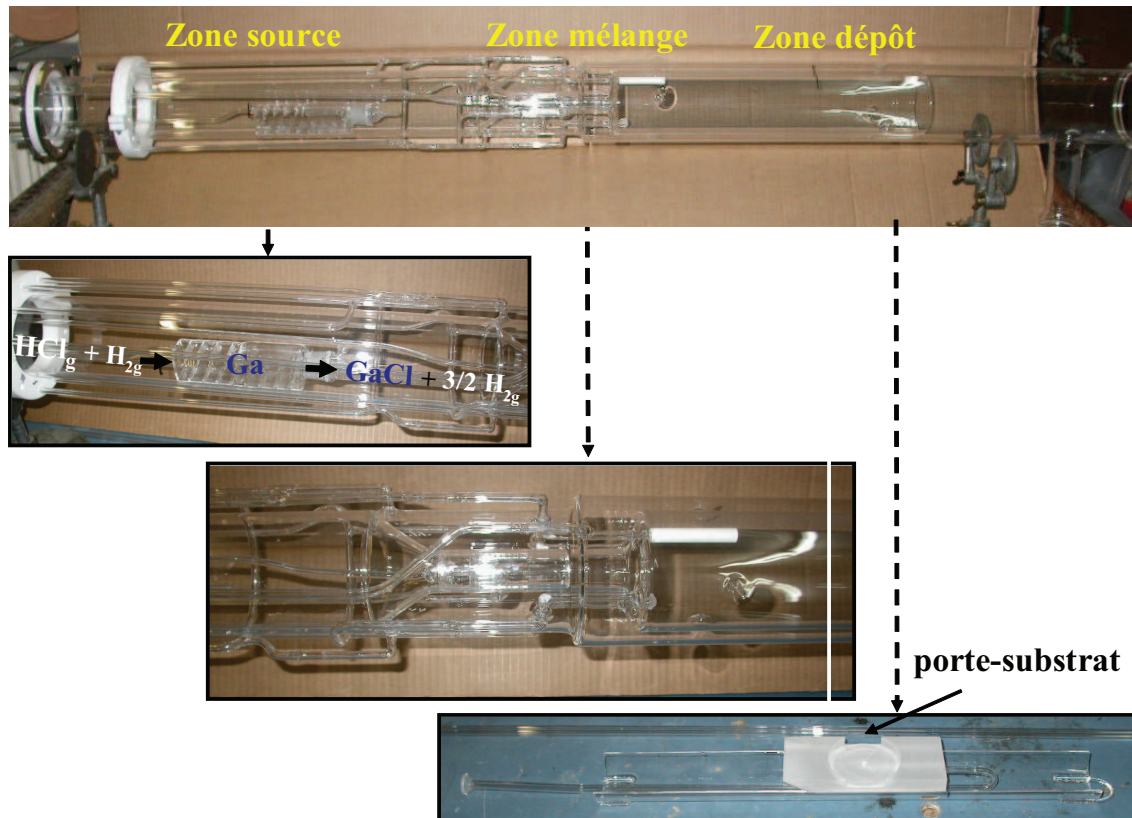
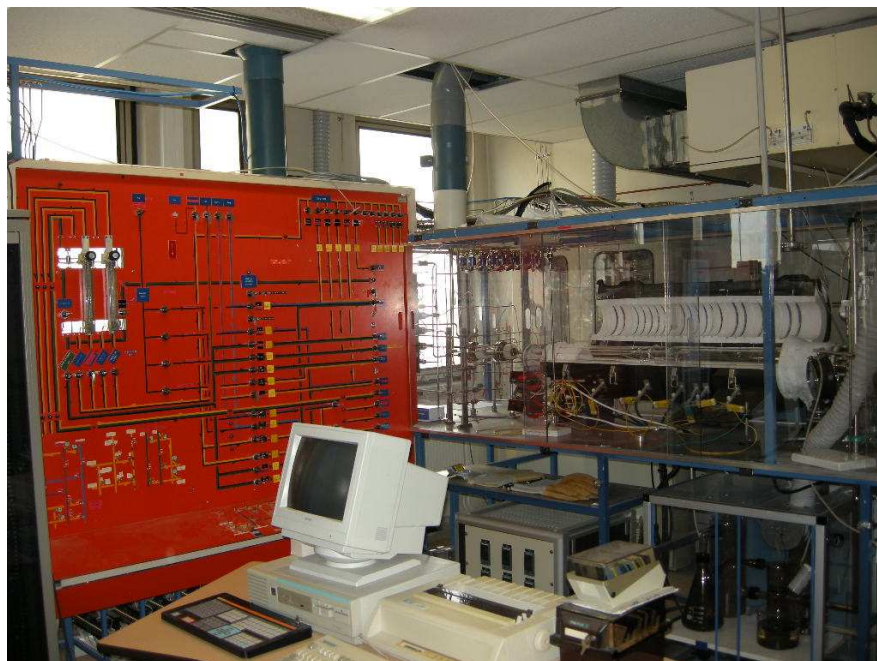


FIGURE 1.7 – Photos de l'enceinte de réaction en quartz constituée de trois zones : zone source, zone mélange et zone dépôt.

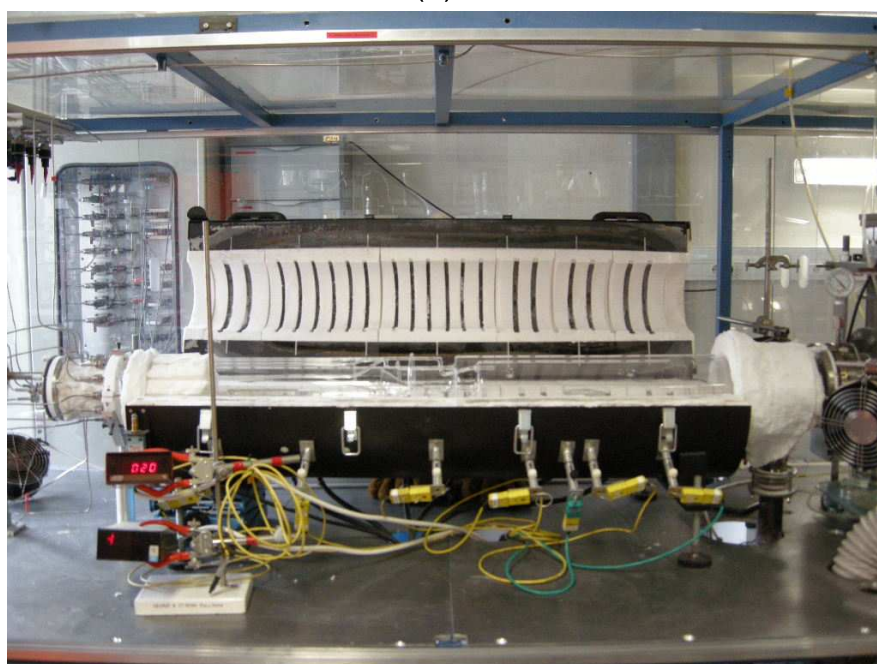
1.6.2 Distribution des gaz

1.6.2.1 Gaz utilisés

L'azote et l'hydrogène utilisés sont dits de qualité électronique d'une pureté globale supérieure à 99.9999 % (N60). Les lignes d'hydrogène et d'azote sont également munies d'un épurateur de gaz à résine de marque ENTEGRIS placé en amont du panneau de distribution des gaz dans le réacteur. Cet épurateur permet de faire baisser le taux d'impuretés (H_2O et O_2) en dessous du ppb (0.0000001 %). L'arsine diluée à 15 % ainsi que le chlorure d'hydrogène sont de qualité dite ULSI (Ultra low Scale impurities : taux en impuretés (H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 et gaz rares) inférieur à 2 ppm). Les gaz sont acheminés depuis les bouteilles jusqu'à l'entrée du réacteur dans des canalisations en acier inoxydable de haute qualité (316 L).



(a)



(b)

FIGURE 1.8 – (a) Vue d'ensemble du dispositif expérimental, (b) l'enceinte de réaction.

1.6.2.2 Cartographie d'arrivée des gaz à l'intérieur du réacteur

Les gaz arrivent à l'intérieur du réacteur à travers des tubes en quartz qui peuvent être classés en trois groupes suivant qu'ils arrivent en zone source, en zone mélange (zone centre) ou en zone d'évacuation (Fig.1.6).

1. Dans la zone source :

- une ligne dite H_2 vecteur raccordée à l'entrée du réacteur sert à pousser et à porter les flux d'éléments III et d'éléments V en zone dépôt. Ce flux permet à la fois de contrôler la dilution des gaz ainsi que la vitesse de passage des gaz au-dessus du substrat ;
- deux lignes d'HCl, pouvant être diluées avec de l' H_2 , peuvent être raccordées aux sources d'éléments III, Ga et In. Dans le cadre de ma thèse je n'ai travaillé qu'avec la source de Ga. Deux flux de balayage H_2 supplémentaires sont connectés sur chacune des lignes sources. Un flux fort permet de pousser les flux d'HCl jusqu'aux sources, et de les chasser rapidement en régime transitoire ou en fin de croissance. Un flux faible permet un balayage permanent du bain métallique.
- une ligne HCl supplémentaire permet de contrôler la sursaturation de la phase vapeur par l'apport d'HCl additionnel indépendant.

2. Dans la zone mélange :

- une ligne H_2 se décompose au niveau de cette zone en deux flux appelés flux latéraux. Ces nouveaux flux n'existaient pas dans le réacteur configuration 1 pouce. Ils sont nécessaires dans cette configuration 3 pouces pour permettre d'une part l'homogénéisation de la phase vapeur en amont du substrat et d'autre part, de compléter le flux H_2 vecteur qui porte les flux d'éléments III et V en zone dépôt au dessus du substrat ;
- une ligne H_2 appelée rotation peut être utilisée pour faire tourner le porte-substrat afin d'homogénéiser les dépôt sur des surfaces de deux à trois pouces ;
- deux lignes indépendantes d'amenée des hydrures AsH_3 et PH_3 avec pour chacune la possibilité d'une dilution en H_2 ;
- deux lignes d' AsH_3 et de PH_3 supplémentaires et indépendantes sont utilisées pour les opérations de recuit lors des phases de montée et descente en température (cycle de croissance) avec pour chacune la possibilité également d'une dilution en H_2 ;
- deux flux H_2 , l'un à fort débit et l'autre à faible débit, sont utilisés selon le même principe que les flux de balayage supplémentaires connectés sur les lignes sources. Le flux de type fort chasse rapidement les gaz lorsqu'ils ne sont plus requis en zone dépôt. Le flux de type faible maintient l'équilibre spécifique de la phase vapeur en remédiant aux variations de pressions partielles et de vitesse des gaz ;
- deux lignes de dopage, indépendantes permettent le dopage de type n avec un gaz silane (SiH_4), et le dopage de type p avec un gaz Diethylzinc (Zn) avec pour

chacune la possibilité d'une dilution en hydrogène.

3. Dans la zone d'évacuation (appelée aussi by-pass, balayage ou évent) :
 - une ligne H_2 balayage permet un balayage permanent de l'évent ;
 - une ligne HCl balayage est utilisée pour le nettoyage à chaud (décapage) de l'évent ;
 - Dans le by-pass, aboutit la ligne générale d'évacuation dans laquelle sont basculés les gaz actifs (HCl sur sources, arsine et phosphine) en amont du réacteur.

Une ligne H_2 appelée contreflux étanchéité, émergeant en zone centre, non utilisée pour le transport des gaz actifs aux réactions d'épitaixie, permet d'assurer l'étanchéité d'un système d'isolation de la zone source des zones mélange et dépôt du réacteur. Ce système est constitué d'une vanne-tiroir en quartz conçue par F. Lassalle [18] sur le premier réacteur HVPE (Ga,In)-(As,P) du laboratoire. Nous avons repris le même concept, à savoir, isoler ou mettre en communication par un mouvement de translation la zone de production des éléments III et le substrat. Par un mouvement de translation, la « vanne-tiroir » en quartz permet d'isoler la zone source de la zone dépôt :

- dans la première position (a) (Fig.1.6(a)), vanne fermée, les gaz provenant de la zone source sont évacués vers la zone de balayage, et l'étanchéité du système est assurée par le maintien d'une surpression (contreflux-étanchéité) entre les parois de la vanne-tiroir et du réacteur ;
- dans la seconde position (b) (Fig.1.6(b)), vanne ouverte, on établit une communication entre la zone source et la zone dépôt, ainsi les flux établis en zone source peuvent circuler librement vers la zone dépôt où se trouve le substrat.

Lors de la réalisation d'hétérostructures, la vanne est mise en position poussée (a) chaque fois qu'un changement de composition de la phase vapeur en éléments III est nécessaire.

Dans l'ancien réacteur 1 pouce, ce système d'isolation était situé trop près des tubes d'amenée d'arsine et de phosphine. De plus, la vanne-tiroir était trop longue. Lors de cycles d'épitaixie à forte sursaturation, des dépôts parasites pouvaient prendre place sur la vanne empêchant sa translation. Nous avons dessiné une nouvelle vanne-tiroir et modifié la géométrie globale en zone centrale du réacteur de manière à éviter tout dépôt parasite sur la vanne-tiroir. La nouvelle configuration de réacteur permet maintenant de réaliser tout cycle de croissance, y compris à forte sursaturation ou temps de procédé long. La séparation des flux d'éléments III de la zone dépôt est le problème technique majeur que rencontre la HVPE. Comme les éléments III sont produits in-situ et non pas à l'extérieur du bâti, des solutions innovantes basées sur des systèmes en quartz doivent être inventées pour isoler la zone source et assurer des variations de composition en éléments III abruptes. C'est un problème que ne rencontre pas la MOVPE où tous les précurseurs sont produits à l'extérieur de l'enceinte de réaction, et dont la gestion peut être assurée via des vannes de re-distribution deux ou trois voies directement sur le panneau de gaz en amont du réacteur. La vanne-tiroir à translation conçue au

LASMEA permet d'isoler la zone source des zones aval du réacteur en trois secondes. Pour la réalisation d'hétérostructures fines à variation de composition en éléments III, le LASMEA a mis au point un protocole expérimental s'appuyant sur cette translation, assistée par des flux hydrogène d'évacuation rapide et d'un flux d'attaque HCl [25].

Au total, 15 lignes de gaz sont distribuées sur l'enceinte quartz ; 35 débitmètres gèrent les débits injectés (soit les pressions partielles des éléments), 45 vannes électropneumatiques deux et trois voies permettent de distribuer rapidement les gaz entre les zones source, mélange/dépôt et by-pass du réacteur. La gestion des divers organes de contrôle (débitmètres et vannes) a été automatisée lorsque la faisabilité de puits quantiques par HVPE a été étudiée [26].

1.6.2.3 Evacuation des gaz

A la sortie du réacteur, des cylindres contenant des anneaux de Raschig en pyrex et de la laine de quartz sont installés afin de piéger par condensation les espèces As, P et les chlorures n'ayant pas réagi. Ils sont suivis par deux bulleurs d'huile. L'ensemble isole l'enceinte de réaction de l'environnement extérieur. Un manchon assisté d'un contre-flux manchon d' H_2 est placé en sortie du réacteur. Il protège les parois du réacteur dans cette zone froide où les gaz se condensent violemment. Le contre-flux permet de forcer les gaz vers l'ensemble de traitement et d'évacuation. Il protège la vanne de communication (notamment du gaz HCl) avec la boîte à gants d'introduction des échantillons.

1.6.2.4 Mise en route et premiers tests du réacteur

La mise en place de la nouvelle enceinte quartz 3 pouces, les différents tests d'étanchéité du corps du réacteur (platine d'entrée et raccord boîte à gants de sortie), des entrées/sorties des gaz, les tests de mise en chauffe du bâti quartz sous flux d'azote et d'hydrogène, et la calibration de différents profils thermiques permettant de disposer de conditions expérimentales optimales pour une gamme de température en zone croissance variant de 650 à 800 °C, a nécessité un mois de travail.

Nous exposons au paragraphe suivant l'étude expérimentale de calibration en température et composition de phase vapeur du dépôt de GaAs dans la nouvelle enceinte 3 pouces, étude effectuée après un cycle de nettoyage et de dégazage des parois quartz du réacteur sous HCl à chaud (800 °C).

1.7 Croissance de GaAs dans le nouveau réacteur configuration 3 pouces

1.7.1 Préalables

La nouvelle enceinte de croissance a apporté trois principaux changements :

- le diamètre de la zone source passe de 55 à 80 mm,
- le diamètre de la zone dépôt passe de 25 à 100 mm,
- deux nouvelles lignes d'arrivée de flux H_2 : flux vecteurs latéraux en zone mélange et flux de rotation du substrat.

Les deux flux vecteurs en zone mélange ont été fixés chacun à $750 \text{ cm}^3/\text{min}$ et le flux de rotation du substrat à $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Cette dernière ligne, conçue pour homogénéiser les dépôts sur des surfaces de 2 à 3 pouces, est utilisée en tant que balayage pour des substrats dont la surface est de l'ordre de 1 cm^2 .

L'élaboration du GaAs par HVPE se déroule en quatre phases :

- montée en température du substrat : stabilisation de la surface de l'échantillon sous flux AsH_3 *recuit*,
- préparation des flux HCl_g/Ga_l et AsH_3 *croissance* une fois le profil de température choisi stabilisé,
- croissance,
- descente en température : stabilisation de la surface de l'échantillon sous flux d' AsH_3 *recuit*.

1. La phase de montée en température :

une fois le substrat nettoyé chimiquement (Fig.1.9) et introduit par le biais du sas se trouvant à la sortie du réacteur, les flux de balayage permanent du réacteur N_2 sont remplacés par les flux de balayage de croissance H_2 . Lors de cette phase, la vanne-tiroir est en position fermée (a) (Fig.1.6(a)) permettant d'isoler la zone source des zones mélange et dépôt. Le profil de température est par suite établi par paliers. Les consignes de température sont tout d'abord fixées à 200°C pour les six zones. Une fois cette température atteinte, le flux d' AsH_3 *recuit* est pré-établi en zone by-pass. Les consignes sont ensuite réglées à 520°C . A cette température le flux d' AsH_3 *recuit* préparé dans l'évent est basculé dans le tube interne du réacteur afin d'assurer la stabilisation de la surface de l'échantillon par compensation de l'évaporation de l'élément V. Ce flux de stabilisation est amené par la ligne (6) qui débouche en zone mélange (Fig.1.6). C'est l'étape la plus importante de cette phase de montée en température. Les consignes de température définitives sont ensuite fixées, permettant d'obtenir le profil de température désiré. Un profil standard pour la croissance de GaAs par HVPE à 715°C sur le substrat est par exemple le suivant : 760-760-765-700-690-750 $^\circ\text{C}$, correspondant respectivement aux consignes fixées de la zone 1 à la zone 6. Cette phase de montée en température dure 20 minutes.

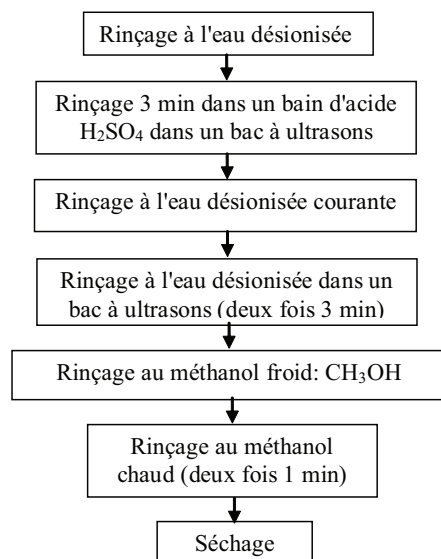


FIGURE 1.9 – Procédure de nettoyage chimique pour un substrat GaAs.

2. La phase de préparation des flux de croissance :
 une fois le profil de température voulu atteint, tout en laissant la vanne-tiroir en position poussée (a), les flux HCl_g/Ga_l , HCl_{add} et H_2 *vecteur* sont pré-établis dans la zone source, et déviés vers la zone by-pass tant que les pressions partielles de croissance ne sont pas encore stabilisées (réaction entre l' HCl gazeux et le bain métallique Ga). Le précurseur d'éléments V AsH_3 *croissance* est également pré-établi en zone by-pass. Cette préparation des flux dure cinq minutes (depuis l'établissement des consignes aux débitmètres, jusqu'au rendement optimum de réaction HCl/Ga_l considéré comme atteint).
3. La phase de croissance :
 la phase croissance commence alors par l'ouverture de la vanne-tiroir (position (b), Fig.1.6 (b)) et l'introduction de l'espèce GaCl , et des flux de la zone source, synchronisée avec le basculement du flux AsH_3 *croissance* en zone mélange. La vanne-tiroir est maintenue en position (b) durant toute la durée de la croissance. Lors de la réalisation d'hétérostructures, la vanne est mise en position poussée (a) chaque fois qu'un changement de composition de la phase vapeur en éléments III est nécessaire. Le changement en éléments V est obtenu par un switch entre le flux AsH_3 *croissance* et PH_3 *croissance*, en basculant l'un ou l'autre dans l'évent et le remplaçant par un flux fort H_2 lorsqu'il n'est plus requis en zone mélange.
4. La phase de descente en température :
 lorsque le temps de croissance désiré est atteint, la fermeture de la vanne-tiroir (position poussée (a)), en déviant les flux de source dans l'évent, permettra de mettre fin au dépôt du semiconducteur III-V. Le flux AsH_3 *croissance* est également dévié

vers la zone by-pass et remplacé par un flux d' H_2 pour le chasser rapidement de la zone mélange. Les consignes du four sont mises à zéro, afin d'entamer la phase de descente en température qui se fait donc par inertie thermique. Les flux HCl_g/Ga_l et AsH_3 *croissance* sont ensuite coupés. La surface des échantillons est stabilisée sous une pression partielle adaptée d' AsH_3 *recuit*, jusqu'à une température de 580 °C, toujours dans le but de compenser la volatilité de l'élément V. On peut sortir l'échantillon à une température de 100 °C, soit une heure après la fin de la croissance.

1.7.2 Etude expérimentale de la croissance de GaAs sur substrat (001)

L'augmentation du diamètre de la zone dépôt de 25 mm à 100 mm a entraîné une diminution drastique des vitesses de passage des gaz au dessus du substrat. Avec un flux total de $3348 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$, cette vitesse de passage des gaz est passée de $11.36 \text{ cm} \times \text{s}^{-1}$ dans le réacteur configuration 1 pouce à $0.71 \text{ cm} \times \text{s}^{-1}$ dans le nouveau réacteur configuration 3 pouces. Cette vitesse de passage des gaz est importante, elle détermine la vitesse à laquelle s'effectue l'alimentation et le renouvellement de manière continue, de la phase vapeur au-dessus du substrat. Dans le réacteur 1 pouce, tous les régimes de croissance étudiés (InP/InP, GaAs/GaAs, $Ga_xIn_{1-x}As/InP$) étaient gouvernés par les cinétiques de surface comme démontré par la dépendance en température des vitesses de croissance des composés. En d'autres termes, le transport de masse en phase gazeuse et à travers la couche limite n'était pas limitant. Avec une faible vitesse de passage des gaz, on s'attend à un appauvrissement de la phase vapeur, ce qui devrait engendrer des vitesses de croissance plus faibles. Vouloir garder une vitesse de passage des gaz dans le réacteur configuration 3 pouce identique à celle du réacteur configuration 1 pouce, nécessite une augmentation du flux dans le réacteur d'un facteur 16 pour travailler avec un débit total de $53568 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$. Du point de vue technique et économique, il n'est pas possible d'envisager cette approche. Nous avons choisi comme point de départ de travailler avec un rapport III/V standard ($III/V = 5$) comme utilisé dans l'ancienne configuration 1 pouce. Nous avons également conservé le même flux vecteur. Si la vitesse de croissance devait chuter, et en étudiant les variations de la vitesse de croissance avec la température, nous devions pouvoir déterminer les limitations dues au transport de masse dans la phase gazeuse et dans la couche limite.

Les premières expériences de croissance ont été effectuées sur des substrats GaAs (100), en 30 minutes de procédé avec un rapport $III/V=5$, une sursaturation $\gamma = 9$ et une température de dépôt de 735 °C. L'état de surface des substrats GaAs après croissance était systématiquement celui donné sur la figure 1.10(a). Cet état de surface est semblable à celui obtenu volontairement par Uen et al. [27] sur une surface GaAs suite à une attaque chimique au KOH (Fig.1.10(b)). Cette état de surface correspond à des trous de décapage (etch pits) qui matérialisent, après révélation, les intersections des dislocations du substrat avec la surface épitaxiée.

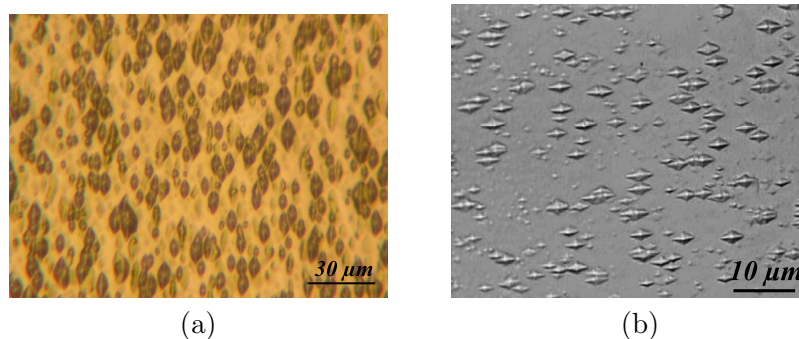


FIGURE 1.10 – (a) Croissance de GaAs par HVPE $III/V=5$, $\gamma = 9$, $T=735^\circ C$ et $t=30$ min. (b) Gravure chimique de GaAs par KOH, d'après [27].

Les etch-pits observés (Fig.1.10(a)) correspondent à une attaque HCl in-situ. Comment est générée cette gravure superficielle de la surface de la couche épitaxiée ? Nous avons émis deux hypothèses sur la provenance de l'HCl : soit des rétrodiffusions de l'HCl depuis la zone by-pass vers la zone dépôt, soit un léger résiduel d'HCl présent au niveau de la zone dépôt après la croissance. Ces deux hypothèses sont cohérentes avec la faible vitesse de passage des gaz dans le réacteur. Afin de limiter l'attaque superficielle par HCl, nous avons diminué la température de croissance. Nous avons obtenu un premier bon résultat à $715^\circ C$ (Fig.1.11). La surface du GaAs est brillante et vierge de toute attaque.

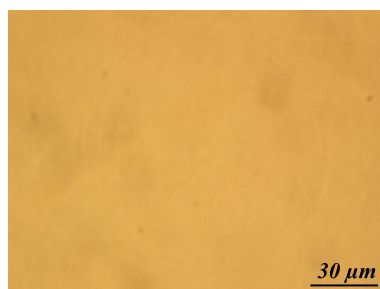


FIGURE 1.11 – Croissance de GaAs par HVPE à $III/V=5$, $\gamma = 9$, $T=715^\circ C$ et $t=30$ min.

Nous avons par suite augmenté les flux de balayage de la zone évent (by-pass) de manière à limiter les rétro-diffusions de l'espèce HCl dans le réacteur, et nous avons pu calibrer la vitesse de croissance en fonction de la température et en fonction de la sursaturation γ .

1.7.2.1 Analyse des variations de la vitesse de croissance de la face (100) en fonction de la température :

Ces expériences ont été effectuées sur des substrats GaAs (100) désorientés de 4° dans la direction $(111)_{As}$, d'une surface de 1 cm^2 . Les pressions partielles des différentes espèces en présence utilisées durant ces expériences sont explicitées dans le tableau 1.1.

	GaCl	HCl	As ₂	As ₄	AsH ₃	H ₂
Pressions partielles (atm)	4.13×10^{-3}	0.66×10^{-3}	6.12×10^{-6}	9.55×10^{-4}	3×10^{-9}	0.995

TABLE 1.1 – Pressions partielles des espèces gazeuses pour l'étude de la vitesse de croissance de GaAs en température.

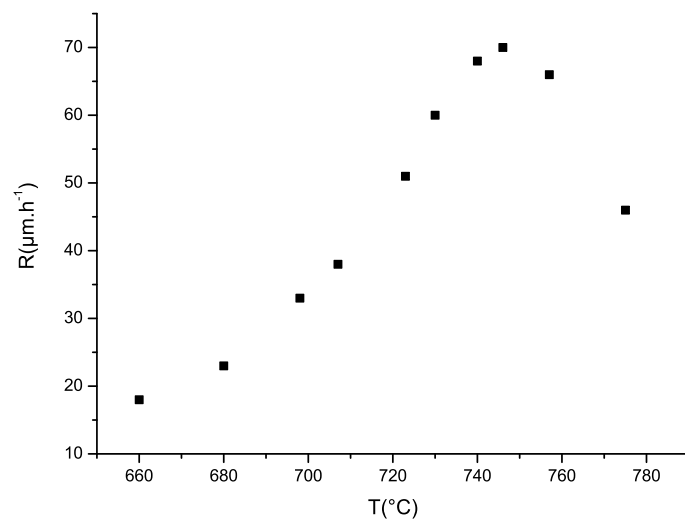


FIGURE 1.12 – Variation expérimentale de la vitesse de croissance de GaAs dans le réacteur 3 pouces en fonction de la température.

Nous avons reporté sur la figure 1.12 les vitesses de croissance expérimentales mesurées par pesée des échantillons (erreur de $\pm 0.5\text{ }\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$) après une heure de dépôt. Notons que pour toutes ces expériences, aucune nucléation parasite n'a été observée en amont du substrat. Ceci est dû à l'optimisation de la géométrie d'alimentation des flux gazeux dans l'enceinte 3 pouces et au profil thermique établi.

Première discussion qualitative :

La courbe $R = f(T)$ peut être discutée dans un premier temps très simplement. Tout d'abord, il est clair que la croissance de GaAs dans les conditions de flux et de pressions partielles testées est bien gouvernée par les cinétiques de surface, comme l'atteste la forte dépendance en température de la vitesse de croissance. Le passage en volume 3 pouces de la zone dépôt n'a pas modifié le régime de croissance. Or, ceci est paradoxal : le transport de masse dans la phase gazeuse aurait dû être plus difficile étant donné la diminution sévère de la vitesse de passage des gaz dans le réacteur ; on pouvait même s'attendre à une éventuelle transition vers un régime de croissance limité par le transport. Rappelons que nous sommes à pression atmosphérique, conditions non optimales au transport. De plus, si nous comparons la courbe de la vitesse de croissance de GaAs en configuration 3 pouces à celle établie pour les mêmes conditions de pressions partielles dans l'ancienne configuration 1 pouce (Fig.1.13) , nous observons que nous avons translaté la courbe vers le haut : à condition de composition de phase vapeur a priori égale, la vitesse de croissance de GaAs est maintenant plus élevée pour les mêmes points de température. L'effet couche limite (qui devrait être plus épaisse) n'est pas observé. Nous reviendrons sur l'interprétation de ce résultat au paragraphe 1.8. La conclusion que nous pouvons tirer pour l'instant est que nous sommes bien en régime de croissance gouverné par les cinétiques de surface, sans limitation (ou au moins avec un effet non dominant) du transport de masse dans la phase gazeuse ou dans la couche limite. C'est un résultat essentiel sur lequel repose le potentiel de la HVPE au façonnage d'objets 3D à morphologie contrôlé par croissance sélective, comme nous le verrons aux chapitres 2, 3 et 4 de ce manuscrit.

Si l'on s'en tient donc aux seuls phénomènes d'échange entre la surface et la phase vapeur (les cinétiques de surface), une première analyse des variations de la vitesse de croissance en fonction de la température peut être discutée. L'adsorption est favorisée à basse température ; la désorption, la décomposition et la diffusion des ad-espèces sont au contraire des processus thermiquement activés et sont favorisés à température élevée.

A basse température (entre 600 et 700 °C), la thermodynamique prévoit que la réaction soit fortement favorisée vers le dépôt ($\Delta G(T) < 0$). Cependant, on observe une vitesse de croissance faible (inférieure à $20 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$) tout simplement due à une quantité de matière première adsorbée non décomposée trop importante. A basse température, beaucoup de molécules sont adsorbées, mais elles se décomposent très lentement, la désorption des produits de décomposition est difficile, provoquant le blocage de la surface. A cette limitation par décomposition, nous pouvons également considérer la limitation par diffusion jusqu'aux sites d'accrochage préférentiel à cette température.

Lorsque la température augmente, les cinétiques de décomposition et de désorption des ad-espèces augmentent, libérant ainsi la surface bloquée. La diffusion étant elle aussi favorisée, les ad-espèces peuvent diffuser sur une surface non bloquée jusqu'aux sites de nucléation préférentielle. Ceci entraîne une augmentation de la vitesse de croissance (jusqu'à $70 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$).

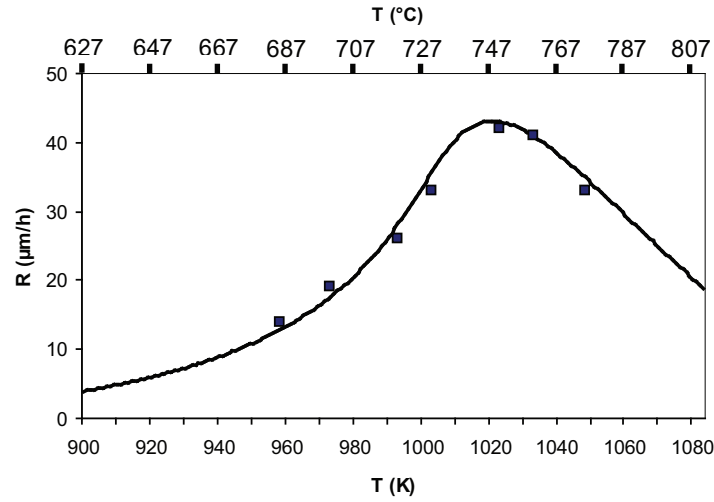


FIGURE 1.13 – Variation de la vitesse de croissance de GaAs en fonction de la température dans le réacteur 1 pouce. Pressions partielles du tableau 1.1. Points expérimentaux ■ et courbe théorique (voir modèle paragraphe.1.8.2).

Pour une température supérieure à 745 °C, la vitesse de croissance chute. Les calculs de thermodynamique macroscopique le prévoit car $\Delta G(T)$ devient positif. Ceci s'explique par le fait qu'à haute température peu de molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, et le cas échéant elles se désorbent très vite, probablement avant même d'avoir pu être décomposées. Il manque tout simplement de la matière première sur la surface, et la vitesse de croissance chutera très vite vers zéro même si les cinétiques de décomposition et de diffusion sont très largement favorisées.

1.7.2.2 Analyse des variations de la vitesse de croissance de la face (100) en fonction de la pression partielle d' HCl_{add} à température de croissance fixe :

Ces expériences ont été effectuées sur des substrats (100) désorientés de 4° dans la direction $(111)_{As}$ d'une surface de 1 cm². Les pressions partielles des différentes espèces utilisées durant ces expériences sont indiquées sur le tableau 1.2. La température de croissance est de 715 °C.

L'étude de la variation de la vitesse de croissance en fonction de la pression partielle de l'HCl est exposée dans le tableau 1.2. La variation du débit l' HCl_{add} s'accompagne d'une variation de la vitesse de croissance. Ce paramètre agit directement sur la sur-saturation γ . Ainsi une augmentation de la pression partielle de l'HCl provoque une

Débit HCl_{add} ($\text{cm}^3 \times \text{min}^{-1}$)	γ	Pressions partielles (atm)				R ($\mu\text{m}/\text{h}$)
		HCl	GaCl	As ₂	H ₂	
2	9	0.66×10^{-3}	4.13×10^{-3}	6.12×10^{-6}	0.995	38
5	3	1.63×10^{-3}	4.13×10^{-3}	6.12×10^{-6}	0.995	30
10	1	3.20×10^{-3}	4.13×10^{-3}	6.12×10^{-6}	0.993	19

TABLE 1.2 – Pressions partielles des espèces gazeuses pour l'étude de la vitesse de croissance de GaAs en fonction de HCl_{add} .

diminution sensible de la vitesse de croissance.

L'interprétation de ces résultats sera donnée au paragraphe suivant, après avoir paramétré un modèle cinétique sur la base de ces données expérimentales.

1.8 Modélisation cinétique de la croissance GaAs

1.8.1 La croissance de GaAs du point de vue microscopique

La vitesse de formation du solide GaAs dépendra de la cinétique d'adsorption des espèces As et GaCl, de la cinétique de décomposition du complexe AsGaCl, de la cinétique de désorption du produit de décomposition HCl et de la diffusion des unités de croissance vers les sites de cristallisation. Pour la face cristalline classique de croissance (100), C'est la cinétique de déchloruration qui est la plus lente. Ce sera donc l'étape limitante, celle qui déterminera la vitesse globale effective de formation du solide GaAs. Deux mécanismes de déchloruration ont été proposés par R. Cadoret et al. [28, 29] : déchloruration par l'hydrogène avec désorption d'HCl, ou déchloruration par adsorption de GaCl en deuxième couche suivi par une désorption de GaCl₃. Le deuxième mécanisme intervient à basse température et/ou à forte pression partielle de GaCl_g. Les conditions de température et de pressions partielles testées dans le réacteur 3 pouces (Fig.1.12) correspondent au régime de déchloruration par H₂. Considérons un plan référence (100) d'atomes de gallium (Fig.1.14) :

Dans ce modèle simple, les atomes de gallium sont recouverts par des atomes d'arsenic sur lesquels les molécules de GaCl s'adsorbent pour donner une couche de molécules AsGaCl. Ensuite chaque GaCl adsorbé perd facilement son Cl qui se désorbe avec de l'hydrogène H.

La réaction globale de dépôt de GaAs en HVPE peut être ainsi décomposée en quatre étapes :

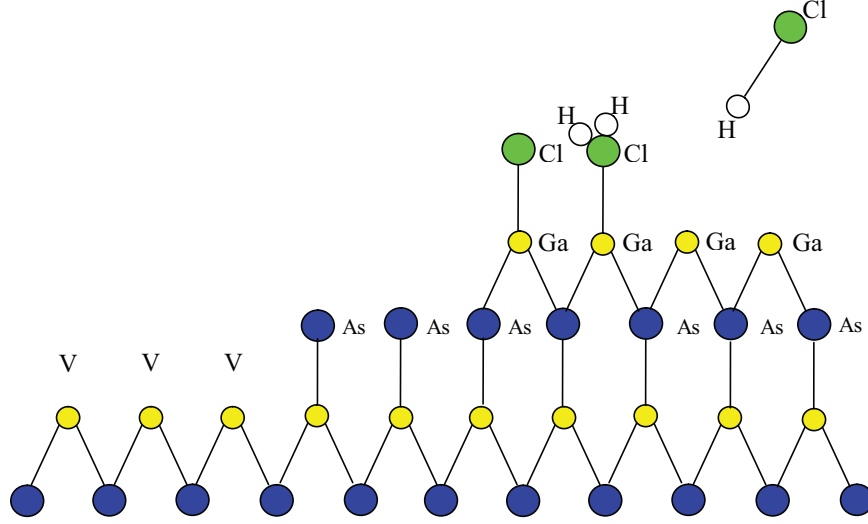
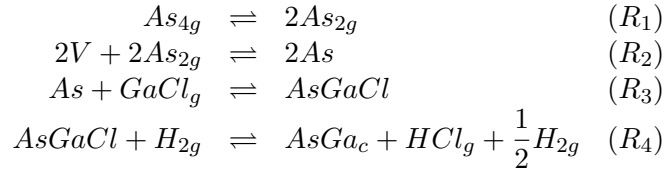


FIGURE 1.14 – Mécanisme de dé-chloruration par H_2 de l'ad-espèce $AsGaCl$. V est un site vacant.



Les espèces sont indicées g pour les espèces gazeuses, c pour les espèces incorporées entrant dans la formation du cristal, et les espèces adsorbées de surface ne portent pas d'indice. V représente un site vacant de la surface.

1.8.2 Modèle cinétique

Nous appliquons un modèle de cinétique de condensation directe sur une face de $1/2$ cristal. On considère que la surface est constituée d'un nombre N_s de puits de potentiel par unité de surface, de profondeur $\varepsilon_{1/2}$ (Fig.1.15).

Dans la phase vapeur mère, une molécule possède une énergie potentielle d'interaction ε_m . La théorie d'Eyring décrit le passage de la phase mère à l'état cristallin et vice-versa, par la formation d'un complexe activé d'énergie ε_* supérieure aux énergies potentielles initiale et finale. Pour passer de la phase vapeur à l'état cristallin, les molécules franchissent une barrière de potentiel de hauteur $\varepsilon_* - \varepsilon_m$, définissant l'énergie d'activation d'adsorption. Les molécules de surface oscillent dans les puits de potentiel 3D où elles sont piégées. L'énergie totale ε' de la molécule de surface résulte de la somme de l'énergie potentielle $\varepsilon_{1/2}$ et d'un terme de vibration. Les molécules qui passent de l'état cristallin à la phase mère, franchissent la barrière de potentiel de hauteur $\varepsilon_* - \varepsilon_{1/2}$

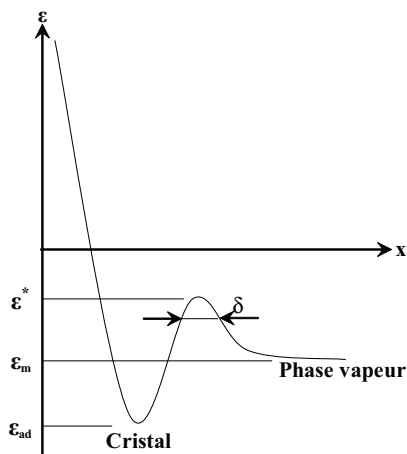


FIGURE 1.15 – Variation de l'énergie potentielle des molécules suivant la direction de croissance.

ou énergie d'activation d'évaporation si le terme d'énergie de vibration est suffisamment élevé.

Les cinétiques de surface sont exprimées pour les réactions (R_1) à (R_4).

Nous allons commencer par exprimer les flux globaux d'adsorption des espèces As et GaCl ($J_{\pm i}$) pour déterminer les concentrations en ad-espèces As, AsGaCl et AsGa sur la surface. Dans un deuxième temps, nous exprimerons les flux de diffusion des ad-espèces (J_{di}) jusqu'aux sites d'incorporation du cristal selon le schéma de la figure 1.16.

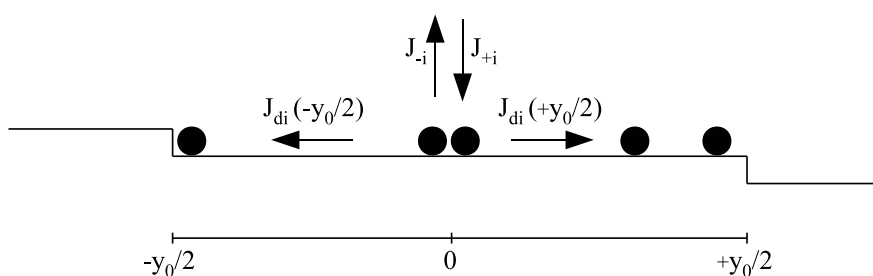


FIGURE 1.16 – Schéma d'une surface à marches avec une terrasse de largeur égale à y_0 .

1.8.2.1 Traitement statistique de la dynamique de l'équilibre surface-vapeur

Un modèle d'adsorption à une monocouche est considéré. L'approximation Bragg-Williams permet de ramener le taux moyen d'occupation de la surface par l'espèce i à

un taux de recouvrement par site Θ_i :

$\Theta_i = \frac{N_i}{N}$, avec N le nombre total de sites de 1/2 cristal ($N=S.N_S$), et N_S le nombre de sites par unité de surface.

En ne tenant pas compte de l'adsorption d'impuretés étrangères, le taux de recouvrement en sites vacants peut alors être exprimé en fonctions des taux de recouvrement en ad-espèces i :

$$\Theta_V = 1 - \sum_i \Theta_i = 1 - \Theta_{As} - \Theta_{AsGaCl} - \Theta_{AsGa} \quad (1.7)$$

La concentration C_i en ad-espèces i par unité de surface est exprimée en fonction du taux de recouvrement de l'espèce i : $C_i = N_s \Theta_i$. Nous commencerons par exprimer les flux nets d'adsorption de l'espèce i par unité de surface $J_i = J_{+i} - J_{-i}$ en fonction des constantes cinétiques $k_{\pm i}$ des réactions $R_{\pm i}$.

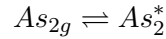
1. Calcul des flux nets d'adsorption des espèces :

– Flux d'adsorption et de désorption de l'espèce As :

J_{+2} représente le flux d'adsorption de la molécule As_2 . Une molécule As_{2g} donne lieu à l'adsorption de deux atomes d'As :

$$J_{+2} = 2J_{+As}$$

Nous appliquons l'égalité des potentiels chimiques μ_i pour la réaction (R_2) :



$$\text{soit} \quad \mu_{As_{2g}} = \mu_{As_2^*} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{N_{As_{2g}}}{z_{As_{2g}}} = \frac{N_{As_2^*}}{N_V} \cdot \frac{1}{z_{As_2^*}^*}$$

(cf.A)

N_V définit le nombre de sites vacants de la surface,

N_i : nombre de molécules adsorbées d'espèce i ,

z_i : fonction de partition d'une molécule i .

Le flux d'adsorption en molécule As_{2g} sera défini par :

$$J_{+2} = \frac{1}{S} \frac{dN_{As_2^*}}{dt} = \frac{1}{S} N_{As_2^*} \frac{\bar{V}}{\delta_{As_2^*}} = \frac{1}{S} \frac{z_{As_2}^*}{z_{As_{2g}}} \frac{\bar{V}}{\delta_{As_2^*}} N_{As_{2g}} N_V$$

avec :

\bar{V} : la vitesse moyenne des molécules activées qui franchissent la barrière de potentiel de largeur $\delta_{As_2^*}$, définie par :

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{As_2}}}$$

(calcul classique de la théorie cinétique des gaz en limitant les translations en x sur un 1/2 axe :

$$\bar{V} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

On écrit la fonction de partition de la molécule activée As_2^* en explicitant le terme de translation le long de la barrière de potentiel $\delta_{As_2^*}$:

$$z_{As_2^*} = z_{As_2}^0 \cdot \frac{\delta_{As_2^*}}{h} \cdot \sqrt{2\pi m_{As_2} kT}$$

avec :

z_i^0 : la fonction de partition de surface (deux dimensions) de la molécule i ,
d'où :

$$J_{+2} = \frac{1}{S} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{z_{As_2^*}^0}{z_{As_2g}} \cdot N_{As_2g} \cdot N_V \quad (1.8)$$

En faisant l'hypothèse que les sommes d'états des espèces gazeuse et activée ne diffèrent que par un degré de translation :

$$\frac{z_{As_2^*}^0}{z_{As_2g}} = \frac{s}{V} \cdot \frac{h}{\sqrt{2\pi m_{As_2} kT}} \quad (1.9)$$

s : correspond aux translations sur la surface d'un site défini par : $s = \frac{S}{N} = \frac{1}{N_s}$,

V : est le volume du réacteur.

En utilisant le taux de recouvrement par site Θ_i en espèce i , le flux d'adsorption d'As est exprimé sous la forme :

$$J_{+2} = 2 \cdot \Theta_V \cdot \frac{[As_{2g}]}{\sqrt{2\pi m_{As_2} kT}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} (\varepsilon_{As_2^*} - \varepsilon_{As_{2g}}) \right] \quad (1.10)$$

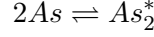
Notons qu'on retrouve l'expression classique de Hernst-Knudsen correspondant à l'adsorption d'une espèce A à partir de A_g gazeux :

$$\Phi = \frac{[A_g]}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

Cette expression est obtenue en ne tenant compte que des états de translation des espèces. De fait, lorsque nous avons fait l'hypothèse (eq.1.9), nous avons explicitement écrit que la physique de l'adsorption ne dépendait que de l'énergie cinétique de translation (on néglige les vibrations et rotations), et bien entendu des énergies potentielles de liaison (eq.1.10).

J_{-2} représente le flux de désorption de l'atome As. Deux atomes As donnent lieu à la formation d'une molécule de surface As_2^* qui peut se désorber en une

molécule gazeuse As_2g . En appliquant l'égalité des potentiels chimiques de la réaction à l'équilibre suivante :



$$\text{soit} \quad 2\mu_{As} = \mu_{As_2^*} \quad \Leftrightarrow \left[\frac{N_{As}}{N_V} \cdot \frac{1}{z_{As}} \right]^2 = \frac{N_{As_2^*}}{N_V} \cdot \frac{1}{z_{As_2^*}}$$

et en appliquant les mêmes opérations de calcul que pour la détermination du flux d'adsorption J_{+2} , le flux de désorption de l'atome As J_{-2} s'écrit :

$$J_{-2} = N_s \frac{kT}{h} \frac{\theta_{As}^2}{\theta_V} \frac{z_{As_2}^{0*}}{z_{As}^2} \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} (\varepsilon_{As_2^*} - 2\varepsilon_{As}) \right] \quad (1.11)$$

– Flux d'adsorption et de désorption de l'espèce GaCl :

J_{+3} représente le flux d'adsorption de la molécule $GaCl_g$ sur un atome As suivant la réaction (1.12) :



Soit :

$$J_{+3} = \frac{1}{S} \frac{dN_{AsGaCl^*}}{dt} = \frac{1}{S} N_{AsGaCl^*} \frac{\bar{V}}{\delta_{As}} \quad (1.13)$$

L'égalité des potentiels chimiques de la réaction 1.12 donne :

$$N_{AsGaCl^*} = N_{As} N_{GaCl_g} \frac{z_{AsGaCl^*}}{z_{As} z_{GaCl_g}} \quad (1.14)$$

Avec :

$$\frac{z_{AsGaCl^*}^0}{z_{As} z_{GaCl_g}} = \frac{s}{V} \cdot \frac{h}{\sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}}$$

même traitement que pour As, le flux d'adsorption de la molécule GaCl s'écrit :

$$J_{+3} = \theta_{As} [GaCl_g] \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} (\varepsilon_{AsGaCl^*} - \varepsilon_{As} - \varepsilon_{GaCl_g}) \right] \quad (1.15)$$

J_{-3} est le flux de désorption de GaCl. Il est écrit en passant par le complexe activé $AsGaCl^*$ selon la réaction (1.16) :



L'égalité des potentiels chimiques de la réaction à l'équilibre permet d'écrire :

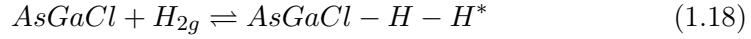
$$N_{AsGaCl}^* = N_{AsGaCl} \frac{z_{AsGaCl}^*}{z_{AsGaCl}}$$

En appliquant les mêmes opérations de calcul que pour la détermination du flux d'adsorption J_{+3} :

$$J_{-3} = N_s \frac{kT}{h} \theta_{AsGaCl} \frac{z^0_{AsGaCl}}{z_{AsGaCl}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} (\varepsilon^*_{AsGaCl} - \varepsilon_{AsGaCl}) \right] \quad (1.17)$$

– Flux d'adsorption et de désorption de l'espèce H :

J_{+4} représente le flux d'adsorption de la molécule H_{2g} sur une molécule $AsGaCl$ en passant par le complexe activé $AsGaCl-H-H^*$ suivant la réaction (1.18) :



Soit :

$$J_{+4} = \frac{1}{S} \frac{dN_{AsGaCl-H-H^*}}{dt} = \frac{1}{S} N_{AsGaCl-H-H^*} \frac{\bar{V}}{\delta_{AsGaCl}} \quad (1.19)$$

avec :

$$N_{AsGaCl-H-H^*} = N_{AsGaCl} N_{H_{2g}} \frac{z_{AsGaCl-H-H^*}}{z_{AsGaCl} z_{H_{2g}}}$$

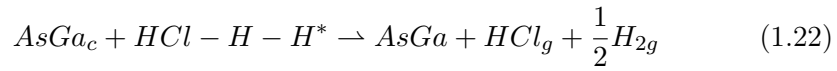
Avec :

$$\frac{z^0_{AsGaCl-H-H^*}}{z_{AsGaCl} z_{H_{2g}}} = \frac{1}{\frac{\delta}{h} \sqrt{2\pi m_{H_{2g}} kT}} \quad (1.20)$$

En appliquant les mêmes opérations de calcul que pour la détermination du flux d'adsorption des espèces As et GaCl :

$$J_{+4} = \theta_{AsGaCl} \frac{[H_{2g}]}{\sqrt{2\pi m_{H_{2g}} kT}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{kT} (\varepsilon_{AsGaCl-H-H^*} - \varepsilon_{AsGaCl} - \varepsilon_{H_{2g}}) \right] \quad (1.21)$$

J_{-4} est le flux de désorption des molécules HCl_g et H_{2g} en passant par la formation du complexe activé $Cl-H-H^*$ selon la réaction 1.22 :



Soit :

$$N_{Cl-H-H^*} = N_{AsGa} N_{H_{2g}}^{\frac{1}{2}} \frac{z_{Cl-H-H^*} z_{AsGa_c}}{z_{AsGa} z_{H_{2g}}^{\frac{1}{2}}}$$

Le flux de désorption en molécules $Cl-H-H^*$ est donné par :

$$J_{-4} = \frac{1}{S} \frac{dN_{Cl-H-H^*}}{dt} = \frac{1}{S} N_{Cl-H-H^*}^* \frac{\bar{V}}{\delta_{AsGa}} \quad (1.23)$$

d'où :

$$J_{-4} = \frac{1}{S} \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{H_{2g}}}} \cdot \frac{1}{\delta_{AsGa}} \cdot \frac{z_{Cl-H-H}^*}{z_{AsGa}} \cdot \frac{z_{AsGa_c}}{z_{HCl} z_{H_{2g}}^{1/2}} \cdot N_{GaAs} \cdot N_{HCl_g} \cdot N_{H_{2g}}^{1/2} \quad (1.24)$$

$$\text{Avec : } \frac{z_{AsGa_c}}{z_{AsGa}} \cong 1$$

$$z_{Cl-H-H}^* = z_{Cl}^* \cdot z_{H_{2g}}$$

$$z_{H_{2g}} = \frac{\delta_{H_{2g}}}{h} \sqrt{2\pi m_{As_{2g}} kT} \cdot z_{H_{2g}}^0$$

$$z_{H_{2g}}^0 = \frac{s}{h^2} \left(2\pi m_{H_{2g}} kT \right)$$

Alors :

$$J_{-4} = N_s \theta_{AsGa} [HCl] [H_{2g}]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{h} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1/2} V^{3/2} \frac{z_{Cl}^* \cdot z_{H_{2g}}^{0*}}{z_{HCl} z_{H_{2g}}^{1/2}} \quad (1.25)$$

Or :

$$V^{3/2} \frac{1}{h} \frac{z_{H_{2g}}^{0*}}{z_{H_{2g}}^{1/2}} = h^{-3/2} V (2\pi m_{As_{2g}} kT)^{1/4} s \quad (1.26)$$

et :

$$\frac{V^{1/2}}{\sqrt{2\pi m_{As_{2g}} kT}} \frac{z_{H_{2g}}}{z_{H_{2g}}^{1/2}} = h^{-3/2} V (2\pi m_{As_{2g}} kT)^{1/4} \quad (1.27)$$

Finalement le flux de désorption J_{-4} s'écrira :

$$J_{-4} = \theta_{AsGa} \left[\frac{V}{kT} \right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_{As_{2g}} kT}} \frac{z_{Cl}^* z_{H_{2g}}^{1/2}}{z_{HCl_g}} [HCl_g] [H_{2g}]^{1/2} \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\varepsilon_{AsGaCl-H-H}^* - \varepsilon_{AsGa} - \varepsilon_{HCl} - \frac{1}{2} \varepsilon_{H_{2g}} \right) \right]$$

– Expression des flux nets d'adsorption des espèces :

Le flux net d'adsorption J_i de l'espèce i est donné par :

$$J_i = J_{+i} - J_{-i} \quad (1.28)$$

Soit pour As et GaCl :

$$J_{As} = J_2 = J_{+2} - J_{-2} = 2k_{+2}\theta_V [As_{As_2}] - k_{-2} \frac{\theta_{As}^2}{\theta_V} \quad (1.29)$$

$$J_{AsGaCl} = J_3 = J_{+3} - J_{-3} = k_{+3}\theta_{As} [GaCl] - k_{-3} \theta_{AsGaCl} \quad (1.30)$$

L'adsorption de l'hydrogène sur les complexes AsGaCl et la désorption en HCl définissent le flux net de GaAs en surface :

$$J_{AsGa} = J_4 = J_{+4} - J_{-4} = k_{+4}\theta_{AsGaCl} [H_2] - k_{-4} \theta_{AsGa} [HCl] [H_2]^{1/2} \quad (1.31)$$

avec [j] pression partielle de l'espèce gazeuse j. Les constantes $k_{\pm i}$ sont explicitées dans le tableau 1.3.

i	2	3	4
k_{+i}	$\frac{1}{\sqrt{2\pi m_{As_2} kT}} e^{(\beta\varepsilon_{+a2})}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi m_{GaCl} kT}} e^{(\beta\varepsilon_{+a3})}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi m_{H_2} kT}} e^{(\beta\varepsilon_{+a4})}$
ε_{+ai}	$\varepsilon_2^* - \varepsilon_{As_2g}$	$\varepsilon_3^* - \varepsilon_{As} - \varepsilon_{GaClg}$	$\varepsilon_4^* - \varepsilon_{AsGaCl} - \varepsilon_{H_2g}$
k_{-i}	$N_s \frac{kT}{h} \frac{z_{As_2}^{0*}}{z_{As_2}} e^{(-\beta\varepsilon_{-a2})}$	$N_s \frac{kT}{h} \frac{z_{AsGaCl}^{0*}}{z_{AsGaCl}} e^{(-\beta\varepsilon_{-a3})}$	$\left(\frac{V}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_{H_2} kT}} \frac{z_{Cl} z_{H_2g}}{z_{HClg} z_{H_2g}^{1/2}} e^{(-\beta\varepsilon_{-a4})}$
ε_{-ai}	$\varepsilon_2^* - 2\varepsilon_{As}$	$\varepsilon_3^* - \varepsilon_{AsGaCl}$	$\varepsilon_4^* - \varepsilon_{AsGa} - \frac{1}{2}\varepsilon_{H_2g} - \varepsilon_{HClg}$

TABLE 1.3 – Constantes cinétiques $k_{\pm i}$ et énergies d'activation $\varepsilon_{\pm ai}$ des réactions d'adsorption (+i) et de désorption (-i). m_j , $z_{j(g)}$ et $\varepsilon_{j(g)}$ sont respectivement la masse, la fonction de partition et l'énergie potentielle de l'espèce j adsorbée ou gazeuse (g). z_{0*} et ε_i^* sont respectivement la fonction de partition et l'énergie potentielle du complexe activé associé à la réaction i. k est la constante de Boltzmann et $\beta = \frac{1}{kT}$, T étant la température de croissance.

– Taux de recouvrement en ad-espèces As et AsGaCl :

Le rapport des constantes k_{+i}/k_{-i} permet de calculer les taux de recouvrement en ad-espèces As et AsGaCl sur la surface du cristal à l'équilibre loin des marches. Ainsi on peut écrire :

$$J_{+2} = J_{-2} \quad \Rightarrow \quad \frac{\theta_{As}^\infty}{\theta_V^\infty} = \sqrt{\frac{k_{+2}}{k_{-2}}} [As_{2g}]^{1/2} \quad (1.32)$$

$$J_{+3} = J_{-3} \quad \Rightarrow \quad \frac{\theta_{AsGaCl}^\infty}{\theta_V^\infty} = \frac{k_{+3}}{k_{-3}} \sqrt{\frac{k_{+2}}{k_{-2}}} [As_{2g}]^{1/2} [GaCl] \quad (1.33)$$

$$J_{+4} = J_{-4} \quad \Rightarrow \quad \frac{\theta_{AsGa}^\infty}{\theta_V^\infty} = \frac{k_{+4}}{k_{-4}} \frac{k_{+3}}{k_{-3}} \sqrt{\frac{k_{+2}}{k_{-2}}} \left(\frac{[GaCl] [As_2]^{1/2} [H_2]^{1/2}}{[HCl]} \right) \quad (1.34)$$

et

$$\text{l'équation (1.7)} \quad \Rightarrow \quad \theta_V^\infty = \left[1 + \frac{\theta_{As}^\infty}{\theta_V^\infty} + \frac{\theta_{AsGaCl}^\infty}{\theta_V^\infty} + \frac{\theta_{AsGa}^\infty}{\theta_V^\infty} \right]^{-1} \quad (1.35)$$

1.8.2.2 Cinétique de la diffusion de surface sur la face (100) :

La surface considérée est constituée de marches et de terrasses résultant de la désorientation de la face (100) sur substrat vicinal. Ces marches sont de hauteur monoatomique et de largeur y_0 (Fig.1.17).

Nous partons de l'hypothèse que la diffusion des ad-espèces est plus rapide que le mouvement des marches, considérées comme stationnaires (hypothèse quasi-statique). L'équilibre surface-vapeur de l'espèce i est déduit de son équation de conservation :

$$J_i = \text{div}(J_{di}) + J_{i+1} \quad (1.36)$$

avec $i=2$ pour l'espèce As et $i=3$ pour l'espèce AsGaCl,
et

$$J_4 = \text{div}(J_{d4}) \quad (1.37)$$

pour AsGa. J_{di} représente le flux de diffusion en direction d'un bord de marche de l'ad-espèce i , exprimé en fonction de sa concentration de surface C_i et de son coefficient de diffusion D_i selon la loi de Fick :

$$J_{di} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \quad (1.38)$$

En introduisant les fréquences d'adsorption ν_{+i} et de désorption ν_{-i} (Fig.1.17) tel que :

$$\nu_{\pm i} = \frac{J_{\pm i}}{C_i} \text{ avec } C_i = N_s \theta_i \quad (1.39)$$

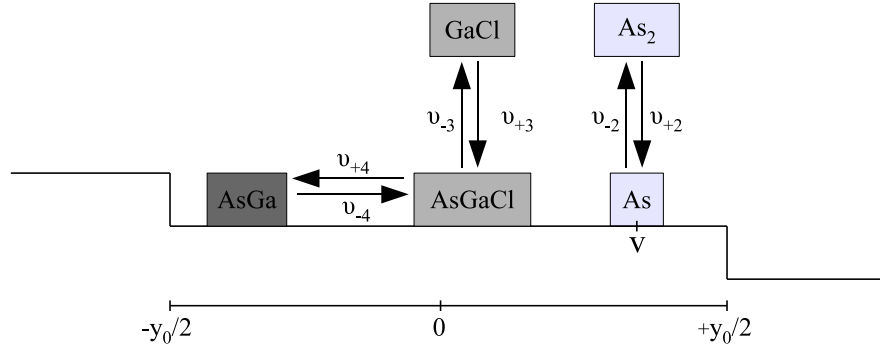


FIGURE 1.17 – Schéma des étapes de croissance de GaAs à partir des molécules As_{2g} , $GaCl_g$. Les fréquences d'adsorption /et de désorption des espèces As et GaCl sont ν_{+2} et ν_{-2} et ν_{+3} et ν_{-3} respectivement. La fréquence ν_{+4} est la fréquence de déchloruration, ν_{-4} celle de chloruration.

On obtient ainsi le système d'équations couplées suivant :

$$\nu_{+3}C_{As} - \nu_{-3}C_{AsGaCl} - (\nu_{+4}C_{AsGaCl} - \nu_{-4}C_{AsGa}) = -D_{AsGaCl} \frac{\partial^2 C_{AsGaCl}}{\partial y^2} \quad (1.40)$$

$$\nu_{+4}C_{AsGaCl} - \nu_{-4}C_{AsGa} = -D_{AsGa} \frac{\partial^2 C_{AsGa}}{\partial y^2} \quad (1.41)$$

A une distance infinie des marches (milieu de marche), la surface est considérée en équilibre avec la vapeur, et par conséquent les flux nets d'adsorption sont nuls :

$$J_3 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \nu_{+3}C_{As}^\infty = \nu_{-3}C_{AsGaCl}^\infty \quad (1.42)$$

$$J_4 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \nu_{+4}C_{AsGaCl}^\infty = \nu_{-4}C_{AsGa}^\infty \quad (1.43)$$

Nous considérons que la concentration en espèce As est constante sur toute la surface de la terrasse :

$$C_{As} = C_{As}^\infty \quad (1.44)$$

Alors l'équation 1.42 s'écrit :

$$\nu_{+3}C_{As} = \nu_{-3}C_{AsGaCl}^\infty \quad (1.45)$$

Si l'on fait l'hypothèse que le taux de recouvrement en sites vacants est constant sur toute la surface, alors l'équations 1.40 et 1.41 peuvent être découplées. Les concentrations en AsGa et AsGaCl sont alors exprimées indépendamment l'une de l'autre et le flux d'AsGa et d'AsGaCl sont écrits selon l'expression classique Burton, Cabrera et Frank [30] pour la condensation et la diffusion superficielle d'une seule espèce. La vitesse de croissance est alors exprimée à partir de la somme des flux de diffusion des deux ad-espèces aux bords des marches (J_0) :

$$R = \frac{2\Omega}{y_0}(J_{0AsGaCl} + J_{0AsGa}) \quad (1.46)$$

Cette solution a permis de déterminer les énergies d'activation d'adsorption et de désorption de GaCl et de dé-chloruration, ainsi que les énergies d'activation de diffusion des ad-espèces AsGa et AsGaCl d'après des paramétrages effectués sur les courbes expérimentales parues dans les années 70 et 80 ([16]).

Si nous faisons aucune hypothèse, nous conservons les équations couplées. Nous définissons les longueurs de diffusion x_{AsGaCl} et x_{AsGa} telles que :

$$x_{AsGaCl}^2 = \frac{D_{AsGaCl}}{\nu_{-3} + \nu_{+4}} \quad (1.47)$$

et

$$x_{AsGa}^2 = \frac{D_{AsGa}}{\nu_{-4}} \quad (1.48)$$

et le coefficient de collage α :

$$\alpha = \frac{\nu_{-3}}{\nu_{-3} + \nu_{+4}} \quad (1.49)$$

Le coefficient de collage α intervient dans un système à deux espèces où se produit une réaction réversible entre la molécule cristalline et un précurseur. Ce coefficient de

collage exprime le taux de dépôt relatif de l'espèce AsGaCl agissant comme source des unités de croissance AsGa.

$$\tilde{C}_i = \frac{C_i}{C_i^\infty} \quad (1.50)$$

De l'Eq.1.42 et 1.43, et en multipliant :

$$(1.40) \text{ par } \frac{1}{C_{AsGaCl}^\infty} \cdot \frac{1}{\nu_{-3} + \nu_{+4}}$$

$$\text{et (1.41) par } \frac{1}{C_{AsGa}^\infty} \cdot \frac{1}{\nu_{-4}}$$

Nous obtenons un système d'équations différentielles couplées :

$$-\tilde{C}_{AsGaCl} + (1 - \alpha) \tilde{C}_{AsGa} + \alpha = -x_{AsGaCl}^2 \frac{\partial^2 \tilde{C}_{AsGaCl}}{\partial y^2} \quad (1.51)$$

$$\tilde{C}_{AsGaCl} - \tilde{C}_{AsGa} = -x_{AsGa}^2 \frac{\partial^2 \tilde{C}_{AsGa}}{\partial y^2} \quad (1.52)$$

possédant une solution analytique symétrique de type :

$$\tilde{C}_{AsGa} = 1 + A \cosh(K_1 y) + B \cosh(K_2 y) \quad (1.53)$$

$$\tilde{C}_{AsGaCl} = 1 + C \cosh(K_1 y) + D \cosh(K_2 y) \quad (1.54)$$

Si nous considérons que les barrières d'incorporation sont identiques que l'ad-espèce provienne du flux ascendant ou descendant de la terrasse (aucun effet Schwoebel n'est considéré).

Détermination des constantes A, B, C et D : Les coefficients A, B, C, D, K₁ et K₂ sont exprimés en fonction des longueurs de diffusion x_{AsGaCl} et x_{AsGa} , du coefficient de collage α et des concentrations en bord de marche C_{AsGaCl}^0 et C_{AsGa}^0 .

Soit à résoudre le système d'équation 1.53 et 1.54. En reportant ces expressions dans l'équation 1.51, une seule solution est obtenue :

$$\begin{aligned} C &= A(1 - x_{AsGa}^2 K_1^2) \\ D &= B(1 - x_{AsGa}^2 K_2^2) \end{aligned}$$

La résolution en bord de marche du système donne :

$$\begin{aligned} A \cosh\left(\frac{K_1 y_0}{2}\right) + B \cosh\left(\frac{K_2 y_0}{2}\right) &= \tilde{C}_{AsGa}^0 - 1 \\ A(1 - x_{AsGa}^2 K_1^2) \cosh\left(\frac{K_1 y_0}{2}\right) + B((1 - x_{AsGa}^2 K_2^2) \cosh\left(\frac{K_1 y_0}{2}\right)) &= \tilde{C}_{AsGaCl}^0 - 1 \end{aligned}$$

les coefficients A et B s'expriment sous la forme :

$$\begin{aligned} A &= \frac{\tilde{C}_{AsGa}^0 - \tilde{C}_{AsGaCl}^0 + x_{AsGa}^2 K_2^2 (1 - \tilde{C}_{AsGa}^0)}{\cosh\left(\frac{K_1 y_0}{2}\right) x_{AsGa}^2 (K_1^2 - K_2^2)} \\ B &= \frac{\tilde{C}_{AsGaCl}^0 - \tilde{C}_{AsGa}^0 + x_{AsGa}^2 K_1^2 (\tilde{C}_{AsGa}^0 - 1)}{\cosh\left(\frac{K_2 y_0}{2}\right) x_{AsGa}^2 (K_1^2 - K_2^2)} \end{aligned} \quad (1.55)$$

Détermination des constantes K_1 et K_2 :

En remplaçant \tilde{C}_{AsGaCl} et \tilde{C}_{AsGa} par leurs expressions dans l'équation 1.51 le système suivant est obtenue :

$$\cosh(K_1 y) [C K_1^2 x_{AsGaCl}^2 - C + A(1 - \alpha)] + \cosh(K_2 y) [D K_2^2 x_{AsGaCl}^2 - D + B(1 - \alpha)] = 0$$

Avec comme solution :

$$\begin{aligned} C &= \frac{\alpha - 1}{x_{AsGaCl}^2 K_1^2 - 1} A \\ D &= \frac{\alpha - 1}{x_{AsGaCl}^2 K_2^2 - 1} B \end{aligned}$$

finalemt :

$$K_{1,2}^2 = \frac{x_{AsGa}^2 + x_{AsGaCl}^2 \pm \sqrt{(x_{AsGa}^2 + x_{AsGaCl}^2)^2 - 4 \alpha x_{AsGa}^2 x_{AsGaCl}^2}}{2 x_{AsGa}^2 x_{AsGaCl}^2} \quad (1.56)$$

Détermination des concentrations en AsGaCl et AsGa en bord de marche :

En bord de marche ($y = \pm \frac{y_0}{2}$) la diffusion est nulle, et l'équation 1.36 devient :

$$J_i = J_{i+1} \quad (1.57)$$

Ainsi la concentration aux marches C_{AsGaCl}^0 est déduite de son équation de conservation en tenant compte de :

- la désorption des molécules GaCl selon la fréquence ν_{-3} ,
- sa transformation chimique en AsGa selon la fréquence de dé-chloruration ν_{+4} ,
- son apparition selon la fréquence de chloruration ν_{-4} .

$$J_3 = J_4 \quad \Leftrightarrow \quad \nu_{+3} C_{As}^\infty - \nu_{-3} C_{AsGaCl}^0 = \nu_{+4} C_{AsGaCl}^0 - \nu_{-4} C_{AsGa}^0 \quad (1.58)$$

L'équation de conservation de la molécule AsGaCl en bord de marche exprime un équilibre entre l'adsorption et la désorption, et un équilibre entre l'apparition de la molécule AsGaCl et sa consommation pour la croissance du cristal.

Avec l'hypothèse que la concentration en espèce As est constante sur la surface du substrat 1.44, l'équation 1.45 donne :

$$\nu_{+3}C_{As}^0 = \nu_{-3}C_{AsGaCl}^\infty \quad (1.59)$$

Et l'équation 1.58 devient :

$$\nu_{-3}C_{AsGaCl}^\infty - \nu_{-3}C_{AsGaCl}^0 = \nu_{+4}C_{AsGaCl}^0 - \nu_{-4}C_{AsGa}^0 \quad (1.60)$$

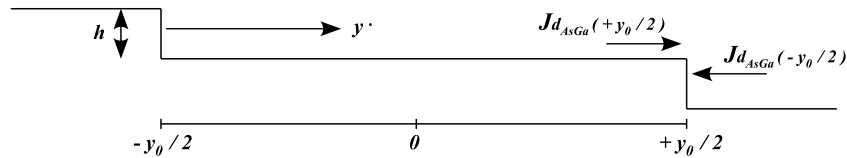
En multipliant l'équation (1.60) par $1 / (\nu_{-3} C_{AsGaCl}^\infty)$, et en introduisant le paramètre α , on obtient une équation liant la concentration en AsGaCl et en AsGa aux bord des marches :

$$\tilde{C}_{AsGaCl}^0 = \alpha + (1 - \alpha)\tilde{C}_{AsGa}^0 \quad (1.61)$$

En écrivant cette équation nous avons supposé que les marches n'agissaient pas directement sur les espèces AsGaCl. La cinétique d'incorporation aux marches détermine la concentration en AsGa qui à son tour détermine la concentration en AsGaCl à travers la réaction de chloruration.

La vitesse de croissance \mathbf{R} est alors exprimée comme pour le modèle BCF (Burton, Cabrera et Frank) en considérant que chaque gradin est alimenté par la diffusion superficielle des ad-espèces AsGa sur ses terrasses inférieure et supérieure (Fig.1.18) de par l'expression générale :

$$\mathbf{R} = \frac{h}{t} = h \cdot \frac{\dot{y}}{y_0} \quad (1.62)$$



h : hauteur de la marche

y_0 : vitesse de diffusion de l'ad-espèce AsGa

t : temps pour couvrir la terrasse, $t = y_0 / y_0$

J_{dAsGa} : flux de diffusion en direction d'un bord de marche de l'ad-espèce AsGa

FIGURE 1.18 – Diffusion superficielle sur les terrasses inférieure et supérieure (modèle BCF).

$$\begin{aligned} \text{Avec : } \dot{y} &= 2J_{dAsGa} \cdot s \\ \text{et } \Omega &= h \cdot s \end{aligned}$$

Où Ω : volume d'une molécule AsGa,

J_{dAsGa} : flux de diffusion superficielle en bord de marche des molécules AsGa,

L'expression générale de la vitesse de croissance suite à l'alimentation des gradins (bords de marches) par la diffusion superficielle des ad-espèces AsGa sur ses terrasses inférieure et supérieure est donnée par :

$$\mathbf{R} = \frac{\Omega}{y_0} \left[-J_{dAsGa} \left(\frac{-y_0}{2} \right) + J_{dAsGa} \left(\frac{+y_0}{2} \right) \right] \quad (1.63)$$

Selon l'équation de diffusion de Fick 1.38 l'équation 1.63 s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{R} = \frac{\Omega}{y_0} \left[D_{AsGa} \frac{\partial C_{AsGa}}{\partial y} \Big|_{-y_0/2} - D_{AsGa} \frac{\partial C_{AsGa}}{\partial y} \Big|_{y_0/2} \right] \quad (1.64)$$

De l'équation 1.53 :

$$\frac{\partial C_{AsGa}}{\partial y} = C_{AsGa}^{\infty} [A K_1 \sinh(K_1 y) + B K_2 \sinh(K_2 y)] \quad (1.65)$$

et l'équation 1.64 s'écrit :

$$\mathbf{R} = \frac{-2\Omega}{y_0} D_{AsGa} C_{AsGa}^{\infty} \left[A K_1 \sinh \left(K_1 \frac{y_0}{2} \right) + B K_2 \sinh \left(K_2 \frac{y_0}{2} \right) \right] \quad (1.66)$$

Sur les marches, nous considérons que les espèces AsGa sont en équilibre avec les sites d'incorporation $C_{AsGa}^0 = C_{AsGa}^{eq} \theta_v^{\infty}$. La sursaturation γ de la phase vapeur peut être définie comme la déviation par rapport à l'équilibre d'une pseudo-vapeur d'espèces AsGa en contact avec le solide AsGa :

$$\frac{C_{AsGa}^{\infty}}{C_{AsGa}^0} = 1 + \gamma \quad (1.67)$$

A partir des équations 1.66 et 1.55, l'expression finale de la vitesse de croissance sera alors donnée par :

$$\mathbf{R} = \frac{2 \Omega D_{AsGa} \gamma C_{AsGa}^0}{y_0 (K_1^2 - K_2^2) x_{AsGa}^2} \left[(\alpha - x_{AsGa}^2 K_2^2) K_1 \tanh \left(\frac{K_1 y_0}{2} \right) + (x_{AsGa}^2 K_1^2 - \alpha) K_2 \tanh \left(\frac{K_2 y_0}{2} \right) \right] \quad (1.68)$$

Dans la limite où $K_1 \frac{y_0}{2} \ll 1$ et $K_2 \frac{y_0}{2} \ll 1$, la vitesse de croissance devient :

$$\mathbf{R} = \Omega \nu_{-4} \gamma C_{AsGa}^0 \alpha \quad (1.69)$$

Dans le cas où l'on peut considérer que les ad-espèces AsGa sont en équilibre avec le cristal et qu'en conséquence l'incorporation est lente, il faut qu'il y ait désorption des précurseurs pour obtenir une vitesse de croissance non nulle. Ainsi, lorsque la désorption des ad-espèces AsGaCl par la désorption du GaCl s'effectue plus lentement que la déchloruration conduisant au dépôt de l'AsGa ($\nu_{-3} \ll \nu_{+4}$) alors α tend vers 0, et l'équation 1.61 des concentrations en bord de marche devient :

$$\tilde{C}_{AsGaCl}^0 = \tilde{C}_{AsGa}^0 \quad (1.70)$$

soit en utilisant le résultat de l'équation 1.43 :

$$\frac{C_{AsGaCl}^{\infty}}{C_{AsGa}^{\infty}} = \frac{C_{AsGaCl}^0}{C_{AsGa}^0} = \frac{\nu_{-4}}{\nu_{+4}} \quad (1.71)$$

ceci exprime l'équilibre de la réaction de dé-chloruration $AsGaCl \rightleftharpoons AsGa$ en bord de marche. Aucune croissance n'a lieu et la vitesse de croissance \mathbf{R} de l'équation 1.69 est nulle.

Lorsque la désorption de GaCl s'effectue plus rapidement que la dé-chloruration des complexes $AsGaCl$, ($\nu_{-3} \gg \nu_{+4}$) alors α tend vers 1.

L'équation 1.61 des concentrations en bord de marche devient :

$$C_{AsGaCl}^0 = C_{AsGaCl}^{\infty} \quad (1.72)$$

La concentration en $AsGaCl$ est alors constante sur toute la surface du substrat, et aucun flux d' $AsGaCl$ n'est possible. On peut noter dans ce cas, que l'équation 1.41 devient indépendante de l'espèce $AsGaCl$ en utilisant le résultat des équations 1.43 et 1.72.

Ainsi lorsque α tend vers 1 :

$$\begin{aligned} K_1^2 - K_2^2 &= \frac{1}{x_{AsGa}^2 x_{AsGaCl}^2} \sqrt{(x_{AsGa}^2 + x_{AsGaCl}^2)^2 - 4x_{AsGa}^2 x_{AsGaCl}^2} \\ &= \frac{1}{x_{AsGaCl}^2} - \frac{1}{x_{AsGa}^2} \end{aligned} \quad (1.73)$$

L'expression de la vitesse de croissance Eq. 1.68 s'écrit :

$$\mathbf{R} = \frac{2\Omega D_{AsGa} \gamma C_{AsGa}^0}{y_0 x_{AsGa}} \tanh \frac{y_0}{2x_{AsGa}} \quad (1.74)$$

qui devient avec l'équation 1.48 :

$$\mathbf{R} = \frac{2\Omega}{y_0} x_{AsGa} \gamma C_{AsGa}^0 \nu_{-4} \tanh \frac{y_0}{2x_{AsGa}} \quad (1.75)$$

qui est équivalente à l'équation classique BCF pour un modèle à une seule espèce.

Pour $y_0 \ll 2x_{AsGa}$:

$$\mathbf{R}_{CD} = \Omega \gamma \nu_{-4} C_{AsGa}^0 \quad (1.76)$$

soit l'équation 1.69 avec α tend vers 1. Cette équation fait apparaître l'expression de la vitesse de croissance «classique» dans un modèle de condensation directe R_{cd} à une espèce. R_{cd} est proportionnelle au taux de dépôt de l'espèce constitutive du cristal ($\nu_{-4} C_{AsGa}^0$).

La conclusion est donc claire : l'équation classique 1.76 peut être utilisée dans le cas où la densité des précurseurs est uniforme. Le modèle peut alors être réduit à un modèle à une espèce, ici AsGa, qui s'adsorbe en surface à un taux effectif donné par $\nu_{+4} \theta_{AsGaCl}^\infty$.

$$\mathbf{R} = \frac{2\Omega\gamma}{y_0} x_{AsGa} \nu_{-4} C_{AsGa}^0 \tanh \frac{y_0}{2x_{AsGa}} \quad (1.77)$$

1.8.2.3 Paramétrage du modèle sur l'orientation (100)

Le modèle repose sur la détermination des énergies d'activation des réactions R_{+i} et R_{-i} fonction des énergies ε_{i^*} des complexes activés, ε_{jg} des molécules gazeuses j et des molécules de surface. L'énergie de liaison d'un atome As est supposée être la même qu'en un site de demi-cristal soit -78 kcal/mol. L'énergie potentielle d'interaction d'une molécule AsGaCl est égale à celle d'un atome As augmentée de celle d'une molécule GaCl :

$$\varepsilon_{AsGaCl} = \varepsilon_{As} + \varepsilon_{GaCl}$$

$$\text{avec } \varepsilon_{GaCl} = \varepsilon_{aGaCl} + a \Theta_{AsGaCl} + \varepsilon_{GaCl_g}$$

avec ε_{aGaCl} , l'énergie d'adsorption d'une molécule GaCl isolée sur As, « a » étant un paramètre d'interaction latérale entre molécules AsGaCl adsorbées caractérisées par un taux de recouvrement Θ_{AsGaCl} . L'énergie potentielle d'une molécule AsGa adsorbée est supposée être augmentée de $\Delta\varepsilon$ par rapport à celle d'un site de demi-cristal ($\varepsilon_{AsGa_c} = -156$ kcal/mol) :

$$\varepsilon_{AsGa} = \varepsilon_{AsGa_c} + \Delta\varepsilon$$

L'énergie d'activation du processus de chloruration ε_{-a4} s'écrit alors :

$$\varepsilon_{-a4} = \varepsilon_{4^*} - \varepsilon_{AsGa_c} - \Delta\varepsilon - \varepsilon_{HCl_g} - \frac{1}{2} \varepsilon_{H_{2g}} = \varepsilon_{4^*} - \Delta\varepsilon + 311.1 \text{ (kcal/mol)}$$

Les énergies ont été paramétrées en fittant les résultats expérimentaux parus dans la littérature en HVPE (1970-1980). L'énergie de la molécule activée de la réaction d'adsorption de GaCl a été paramétrée à $\varepsilon_{3^*} = -181.8$ kcal/mol. L'énergie d'activation ε_{+a3} de cette réaction est alors égale à 11.4 kcal/mol (0.5 eV), elle correspond à l'énergie d'activation d'adsorption de GaCl sur As. Si l'on considère que l'énergie d'activation de désorption d'une molécule GaCl isolée est de 2.61 eV [31], l'énergie d'adsorption de GaCl sur As est de 2.11 eV soit $\varepsilon_{aGaCl} = -48.6$ kcal/mol.

Nous avons commencé par utiliser les énergies précédentes paramétrées sur des résultats obtenus dans des réacteurs différents. Ces énergies ont également fitté les points expérimentaux de la vitesse de croissance (100) sur le réacteur 1 pouce du laboratoire, mais avec une correction sur les pressions partielles, dans le paramètre d'écart à l'équilibre As_{2g}/As_{4g} et en introduisant un facteur correctif de la sursaturation, tenant compte du dépôt parasite sur les parois de l'enceinte en amont du substrat qui était systématiquement observé dans la configuration 1 pouce. Cette modélisation n'était bien évidemment pas satisfaisante, car l'évaluation du dépôt parasite n'est pas absolue ; elle reposait sur un paramétrage des énergies considéré comme acquis, car universel, i.e. fittant les courbes expérimentales provenant de divers réacteurs, et les énergies étaient en accord avec les valeurs parues dans la littérature.

Pour les expériences que nous avons réalisées sur le réacteur 3 pouces (Fig.1.12), aucun dépôt parasite n'a été observé sur les parois de l'enceinte. Nous n'avons donc pas déplété la phase gazeuse en amont du substrat. Un premier essai de fit des points expérimentaux en utilisant les énergies telles que paramétrées sur les travaux précédents, et la sursaturation corrigée (i.e. tenant compte d'une déplétion de la phase gazeuse) a bien entendu conduit à une courbe de modélisation donnant des vitesses de croissance inférieures à celles observées dans la configuration 3 pouces. Après cette vérification, nous avons donc utilisé la sursaturation non corrigée, i.e. résultant du calcul des pressions partielles en l'état (paragraphe 1.5.3), et nous avons également considéré que l'équilibre des espèces arséniées était atteint dans le volume balayé de l'enceinte 3 pouces. En ajustant l'énergie ε_{-a4} (correction de 1 kcal/mol), nous avons pu fitter les points expérimentaux obtenus dans le réacteur 3 pouces (Fig.1.19).

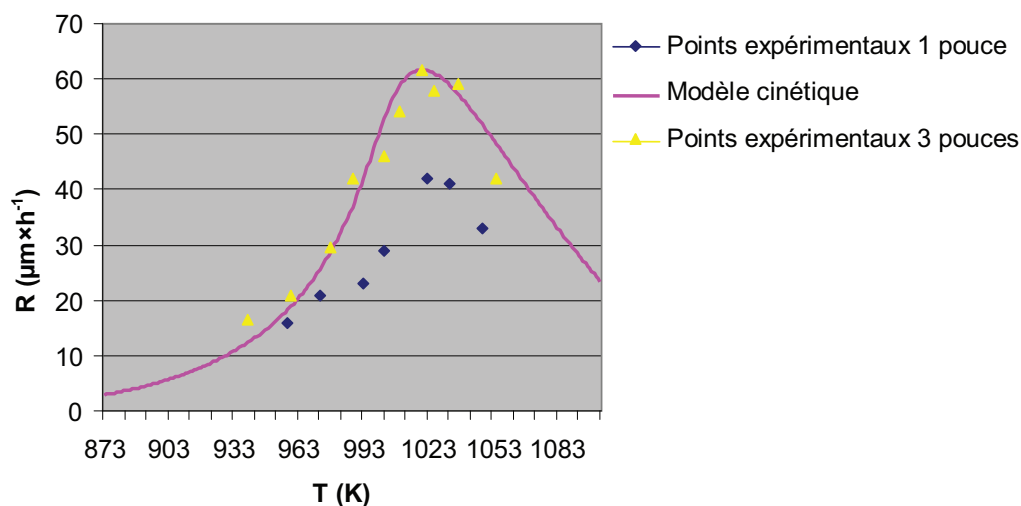


FIGURE 1.19 – Vitesses de croissance expérimentales de GaAs (100) dans les réacteurs 3 pouces et 1 pouce en fonction de la température, pour un rapport $III/V = 4.3$ et un débit d' $HCl_{add} = 2 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$ ($\gamma = 9$). Le modèle qui fitte les points expérimentaux 3 pouces reprend les énergies d'activation paramétrées d'après les points expérimentaux en configuration 1 pouce. On a simplement tenu compte d'un apport supplémentaire de matière première en surface.

Discutons de la correction apportée sur l'énergie de chloruration. La physique de ce modèle simple basé sur un traitement statistique classique (Maxwell-Boltzmann), est paramétrée sur les termes de Boltzmann ($\exp(-\beta\varepsilon)$). Il est très facile sur une telle fonction mathématique de ramener une courbe théorique sur des points expérimentaux, en faisant très peu varier les valeurs manipulées. Cependant, ce modèle phénoménologique permet une interprétation cinétique du dépôt de GaAs que l'on peut considérer comme correcte a priori.

Les figures 1.20 et 1.21 donnent la variation théorique de la vitesse de croissance de GaAs (100) avec la température pour deux points de sursaturation plus faibles ($\gamma=3$ et $\gamma=1$). Nous avons également porté sur les courbes les deux points expérimentaux obtenus à 715°C pour ces compositions de phase vapeur.

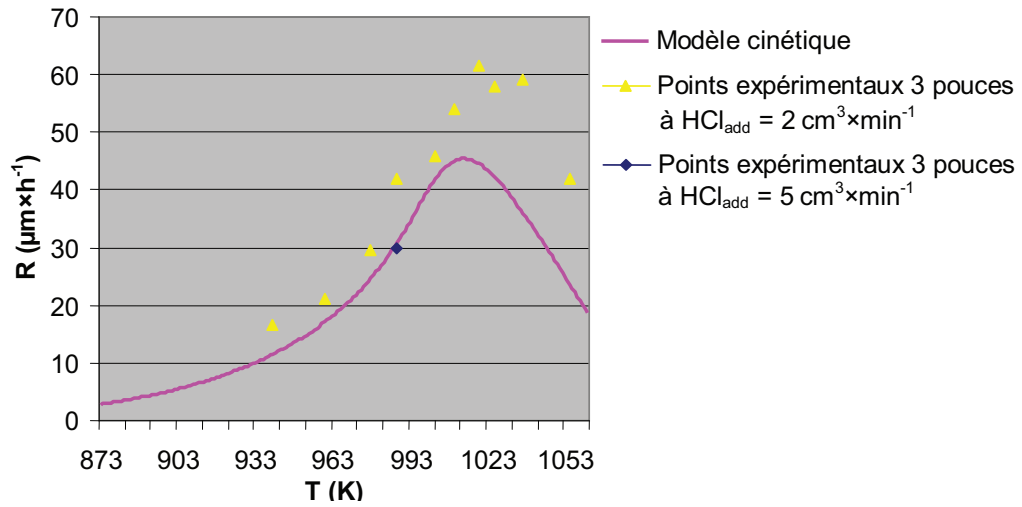


FIGURE 1.20 – Variation théorique de la vitesse de croissance de GaAs (100) avec la température à $HCl_{add}=5 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$. ($\gamma = 3$). Les points expérimentaux correspondant à une sursaturation de phase vapeur plus élevée (correspondant à $HCl_{add}=2 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$) sont également rappelés, pour la visualisation de l'effet de l'outil de sursaturation sur la vitesse de croissance. Même paramétrage en énergies que figure 1.19.

Bien entendu, on ne pourra considérer le modèle comme acquis qu'après confrontation avec un ensemble de points expérimentaux en température pour chaque sursaturation testée. Néanmoins, ces courbes permettent de visualiser l'effet de l'outil de sursaturation (de manière pratique, l'effet d'une augmentation du débit d' HCl_{add}) sur la vitesse de croissance en environnement HVPE. Ainsi, parce que la croissance est gouvernée par les cinétiques, une modification de la composition de la phase vapeur entraîne un effet immédiat sur le développement de la face, qui peut être utilisé pour un futur contrôle de l'anisotropie de croissance des cristaux en façonnage 3D. On remarque que lorsque la sursaturation est diminuée, le maximum de vitesse de croissance est déplacé vers les basses températures, et les courbes sont coupées plus tôt, la chute de la vitesse de croissance est plus violente après le maximum quand le débit d' HCl_{add} est augmenté. Cela est normal, l' HCl_{add} est plus efficace à haute température, et la courbe de sursaturation en température varie bien en $\exp(1/T)$ (cf. Fig.1.23).

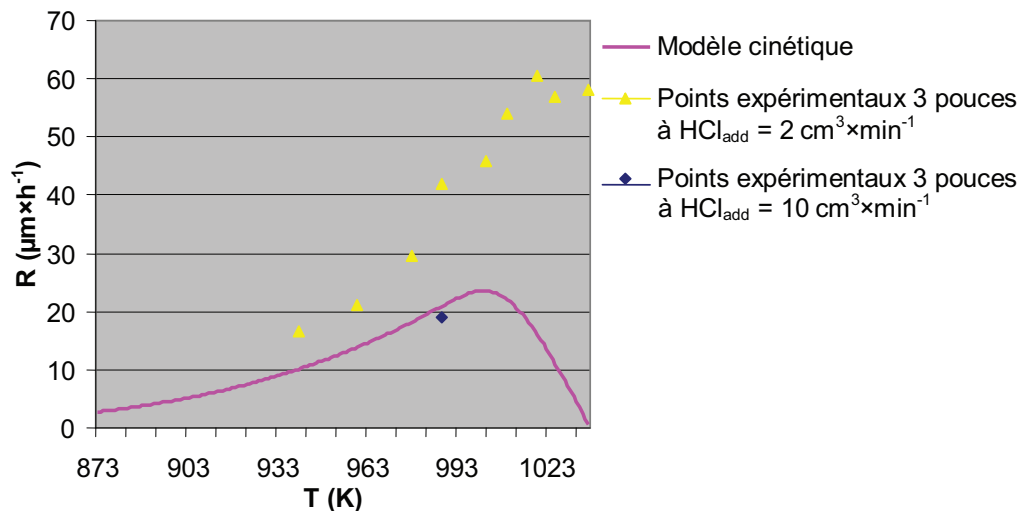


FIGURE 1.21 – Variation théorique de la vitesse de croissance de GaAs (100) avec la température à $HCl_{add}=10 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$. ($\gamma = 1$). Les points expérimentaux correspondant à une sursaturation de phase vapeur plus élevée (correspondant à $HCl_{add}=2 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$) sont également rappelés, pour la visualisation de l'effet de l'outil de sursaturation sur la vitesse de croissance. Même paramétrage en énergies que figure 1.19.

1.8.2.4 Discussion

Nous allons discuter les variations de la vitesse de croissance en fonction des taux de recouvrement en ad-espèces As et AsGaCl (le taux de recouvrement en AsGa est négligeable) (Fig. 1.22, de la sursaturation (Fig. 1.23 et du paramètre α (Fig. 1.24).

A basse température ($T < 923 \text{ K}$ (650°C)), le taux de recouvrement en complexes AsGaCl est élevé en raison d'un flux de désorption des molécules GaCl ($\alpha=0.85$) et d'une fréquence de dé-chloruration moyens. La vitesse de croissance est en conséquence très faible. Le paramètre d'interaction « a » joue un rôle important dans cette partie de la courbe : les interactions entre les complexes AsGaCl abaissent considérablement la vitesse de croissance. Quand la température augmente, la désorption est favorisée et la croissance est alors limitée par la cinétique de dé-chloruration. Le taux de recouvrement en ad-espèces AsGaCl chute rapidement après 1030 K (757°C) (α augmente progressivement). Le maximum de la vitesse de croissance est observé par suite à 750°C quand le taux de recouvrement en sites vacants de la surface devient significatif ($> 20\%$). Notons que le rapport des constantes cinétiques relatives à l'adsorption et à la désorption des espèces As (k_{+2}/k_{-2}) est supérieur à 1 jusqu'à 790°C (voir chapitre 2). Le taux de recouvrement en As inférieur à 50% quand la couverture en GaCl est élevée, augmente considérablement quand la désorption de GaCl est favorisée, jusqu'à saturation de Θ_{As}

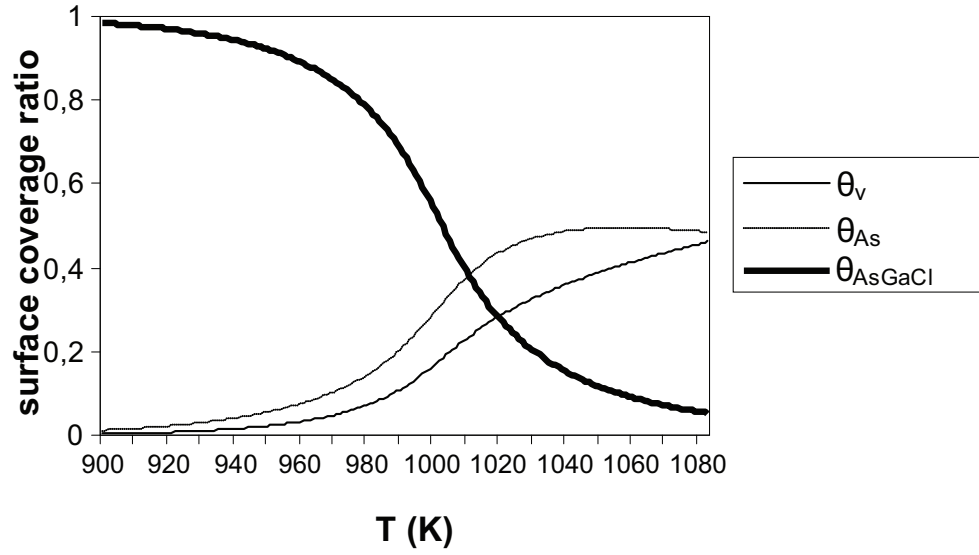


FIGURE 1.22 – Taux de recouvrement en sites vacants Θ_v , en complexes $AsGaCl$ Θ_{AsGaCl} et en atomes As Θ_{As} correspondant aux conditions expérimentales de la courbe de la figure 1.19 en fonction de la température.

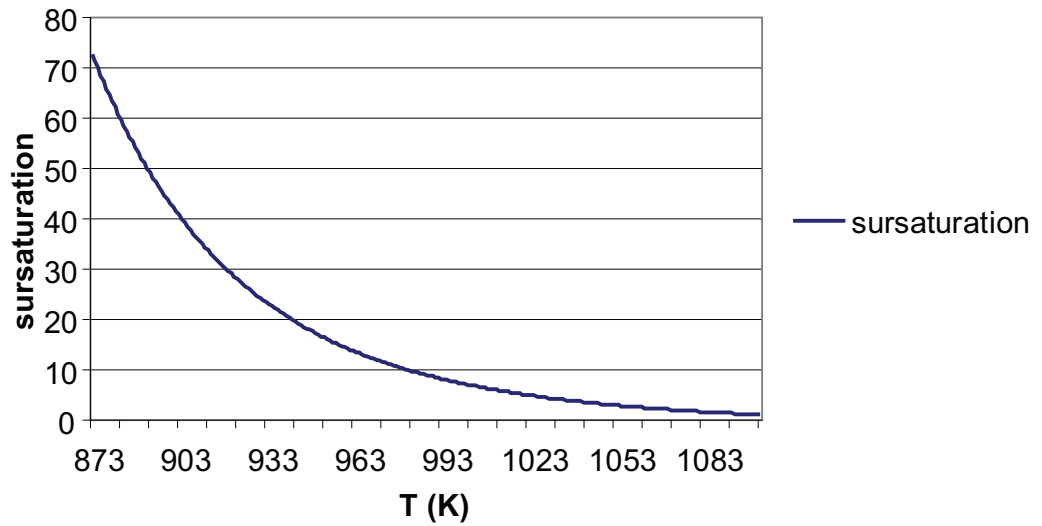


FIGURE 1.23 – Variation de la sursaturation de la phase vapeur avec la température pour les conditions expérimentales de la courbe de la figure 1.19.

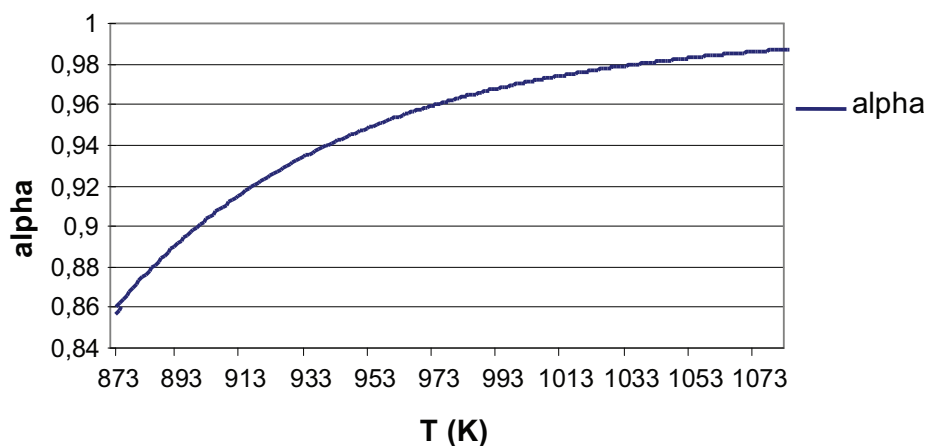


FIGURE 1.24 – Variation du paramètre α avec la température pour les conditions expérimentales de la courbe de la figure 1.19.

à 790°C quand la désorption des As devient prépondérante. Les processus liés à l'atome As ne sont donc pas limitatifs pour la face (001), à partir du moment où la quantité minimale de saturation de la surface est amenée, ce qui a toujours été le cas pour les expériences présentées dans ce mémoire, et en HVPE en général. A $T > 760^\circ\text{C}$, la désorption des Ga devient prépondérante (la sursaturation chute considérablement) et la vitesse de croissance diminue.

Quid de la limitation par transport de masse ? Quid de la couche limite en surface du substrat ?

Ce sont des points qui demeurent à élucider. L'observation expérimentale montre qu'il y a une augmentation de la vitesse de croissance de GaAs dans le réacteur 3 pouces, malgré des vitesses de passage des flux gazeux très faibles. La courbe en température et les points en sursaturation montrent que c'est bien un régime cinétique qui domine. On peut donc conclure en l'absence d'effet de limitation par transport de masse en amont dans la phase gazeuse, et l'absence d'effet de couche limite. Ou au moins, sont-ils négligeables. En HVPE, on alimente de manière continue et en bonne quantité l'enceinte de réaction en précurseurs de croissance (comme en MOVPE) ; bien sûr, le transport en phase gazeuse (Poiseuille), ainsi que les gaz passant à une distance éloignée de la surface du substrat, font que le rendement « brut » du procédé d'épitaxie, rapport des gaz envoyés / gaz consommés (= masse de matériau solide produit) est très faible (15%). Rappelons que les records de vitesse de croissance sur GaAs en réacteur HVPE ($100 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$) ont été obtenus en basse pression (pression totale sub-atmosphérique) où le

transport de masse est optimisé. Cependant, il y a suffisamment de gaz en interaction avec le substrat, pour que ce soit les cinétiques de surface qui limitent les dépôts. Dans une couche limite, le rafraîchissement de la phase vapeur est ralenti, les concentrations des espèces en interaction avec la surface sont plus faibles que celles présentes dans la phase gazeuse homogène. On pourrait même envisager que l'HCl produit à la condensation de chaque molécule de GaAs stagne au dessus de la surface, abaissant localement la sursaturation. Ce n'est pas a priori ce qui se passe. Peut-on aller jusqu'à imaginer que la dynamique de condensation soit suffisamment rapide pour que s'établisse un gradient de concentration verticale entre la surface où sont consommées les espèces et la phase vapeur homogène ? Ce gradient de concentration établirait un courant de diffusion vertical en direction du substrat à travers la couche limite, courant rendu possible par la très faible valeur du flux vecteur horizontal. Seules des évaluations du gradient de concentration et du flux de diffusion consécutif, et une comparaison avec le flux horizontal permettront de clarifier ce point.

1.9 Bilan

Nous avons conçu et mis en place une enceinte quartz capable de traiter sur des substrats de 3 pouces. Nous avons travaillé sur la cartographie d'alimentation des flux gazeux et sur la calibration de profils thermiques de manière à éviter les dépôts parasites en amont du substrat sur les parois du réacteur. Les expériences d'étalonnage de la croissance de GaAs (100) ont montré une augmentation de la vitesse de dépôt, la courbe de variation en température correspondant toujours à un régime de croissance gouverné par les cinétiques de surface. L'augmentation du rendement de croissance peut être expliquée par l'absence de déplétion de la phase gazeuse en zones amont du réacteur, ainsi que par l'équilibre $\text{As}_{2g}/\text{As}_{4g}$ que l'on peut considérer comme atteint dans l'enceinte 3 pouces de plus grand volume.

Le régime gouverné par les cinétiques de surface est la clef sur laquelle repose la faisabilité du façonnage d'objets 3D par croissance sélective. L'étude de l'épitaxie sélective appliquée à la synthèse de bandes et de pyramides ou pointes de GaAs fait l'objet des chapitres 2 et 3 suivants.

Bibliographie

- [1] **L. Royer**- Bull. Soc. Franc. Miner 1928, Vol. 51, pp. 7.
- [2] **H. Nelson**- Radio Corporation of America 1963, Vol. 24(4), pp. 603.
- [3] **H. Schäffer**- Chemical Transport Reactions Academic Press 1964.
- [4] **J. R. Knight ; D. Effer ; P. R. Evans**- Sol. St. Electron 1979, Vol.35, pp. 673.
- [5] **K. L. Hess ; D. L. Kasemet ; P. D. Dapkus**- Journal of Electronic Materials 1984, Vol.13, pp. 779.
- [6] **E. J. Thrush ; G. Wale-Evans ; J. E. A. Whiteaway ; B. L. Lamb ; D. R. Wight ; N. G. Chew ; A. G. Cullis ; R. J. M. Griffiths**- Journal of Electronic Materials 1984, Vol.13, pp. 969.
- [7] **D. Delagebeaudeuf ; P. Delescluse ; P. Etienne ; M. Laviro ; J. Chaplart ; N. T. Linh**- Electronics Letters 1980, Vol.16, pp. 667.
- [8] **W. T. Tsang ; C. Weisbuch ; R. C. Miller ; R. Dingle**- Applied Physics Letters 1965, Vol.8, pp. 178.
- [9] **S. Lourdudoss ; O. Kjebon**- III-Vs Review feature 1991, Vol.4, pp. 45.
- [10] **E. R. Messmer ; S. Lourdudoss ; J. Ahopelto ; H. Lipsanen ; K. Hieke ; J. O. Wesström ; J. P. Reithmaier ; K. Kerkel ; A. Forchel ; W. Seifert ; N. Carlsson ; L. Samuelson**- Materials Science and Engineering 1998, Vol.B52, pp. 238.
- [11] **D. Faye**- GaAs à orientation périodique pour la réalisation de sources accordables dans l'infrarouge, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 2007.
- [12] **A. Trassoudaine ; R. Cadoret ; E. Gil-Lafon**- Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 260, pp. 7.
- [13] **J. Napierala ; E. Gil-Lafon ; D. Castelluci ; A. Pimpinelli ; B. Gérard**- Optical Materials 2001, Vol. 17, pp. 315.
- [14] **E. Gil-Lafon ; A. Videcoq ; J. Napierala ; D. Castelluci ; A. Pimpinelli ; B. Gérard ; J. Jimenez ; M. Avella**- Optical Materials 2001, Vol. 17, pp. 267.
- [15] **E. Gil-Lafon ; N. Piffault ; R. Cadoret**- Journal of Crystal Growth 1995, Vol. 151, pp. 80.
- [16] **E. Gil-Lafon ; J. Napierala ; D. Castelluci ; A. Pimpinelli ; R. Cadoret ; B. Gérard**- Journal of Crystal Growth 2001, Vol. 222, pp. 482.

- [17] **E. Gil-Lafon ; J. Napierala ; A. Pimpinelli ; R. Cadoret ; A. Trassoudaine ; D. Castelluci**- Journal of Crystal Growth 2003, Vol. 258, pp. 14.
- [18] **F. Lassalle** - PhD thesis, Université Clermont Ferrand II, 1987.
- [19] **V. S. Ban**- Journal of Crystal Growth 1972, Vol. 17, pp. 19.
- [20] **J. Napierala** - Epitaxie sélective de GaAs/GaAs et dépôt de couches GaAs à faible taux de défauts sur Si par épitaxie sélective confinée en phase vapeur par la méthode aux hydrures. Modélisation cinétique de la croissance de GaAs, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 1999.
- [21] **D. Baars ; B. Y. Maa ; P. D. Dapkus ; A. D. Danner ; H. C. Lee**- Journal of Crystal Growth 1986, Vol. 77, pp. 188.
- [22] **M. Harrous** - Etude de la cinétique de croissance de InP par la méthode aux hydrures. Effet du rendement de décomposition de phosphine, PhD thesis, Université Clermont Ferrand II, 1985.
- [23] **N. Piffault** - Hétéroépitaxie de structures contraintes $Ga_xn_{1-x}As/InP$ et de couches InP à faible taux de défauts sur Si par la méthode aux hydrures, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 1994.
- [24] **A. Porte** - Détermination des paramètres qui régissent la cinétique et la décomposition d'un dépôt de GaInAs/InP par la méthode aux hydrures, PhD thesis, Université Blaise Pascal, 1988.
- [25] **E. Gil ; H. BANVILLET, N. PIFFAULT et al.** - Journal of Electrochem. Soc. 1991, Vol. 138, n°4, pp. 238.
- [26] **H. Banvillet ; E. Gil ; R. Cadoret et al.** - Journal of Applied Physics 1991, Vol. 70(3), pp. 1638.
- [27] **W. Y. Uen ; Z. Y. Li ; Y. C. Huang ; M. C. Chen ; T. N. Yang ; S. M. Lan ; C. H. Wu ; H. F. Hong ; G. C. Chi**- Journal of Crystal Growth 2006, Vol. 295, pp. 103.
- [28] **J. B. Theeten ; L. Hollan ; R. Cadoret**- Crystal Growth and Materials, 1977.
- [29] **R. Cadoret ; E. Gil-Lafon** Journal de Physique I France 1997, Vol. 7, pp. 889.
- [30] **W. K. Burton ; N. Cabrera ; F. C. Frank** - Philosophical Transaction of the Royal Society A 1951, Vol. 243, pp. 299.
- [31] **Mochizuki, T. Takada** - Physical Review B 1993, Vol. 47, pp. 13420.

Chapitre 2

Croissance sélective de réseaux de bandes périodiques de GaAs par HVPE

2.1 Introduction

La synthèse d'objets et de structures 3D de semiconducteurs est maintenant autant étudiée et développée que la réalisation d'hétérostructures planaires. La première application visée est la réalisation de structures périodiques à vocation de cristaux à bande interdite photonique.

Dans les matériaux semiconducteurs, la périodicité atomique empêche la propagation des électrons dont l'énergie est située dans la zone appelée bande d'énergie interdite, en anglais (gap). Ce sont les américains Eli Yablonovitch et Sajeev John qui en 1987 suggèrent d'inhiber la propagation des photons de façon similaire par la création d'une périodicité artificielle dans des matériaux diélectriques [1, 2]. Ceci a donné naissance aux concepts de bande interdite photonique (BIP), en anglais Photonic Band Gap (PBG), et de cristaux photoniques (CP). Comme un cristal classique est formé d'atomes ou de molécules arrangés périodiquement, un cristal photonique possède une structure dont l'indice de réfraction varie périodiquement dans l'espace [3]. La périodicité spatiale du cristal photonique peut théoriquement s'étendre dans une, deux ou trois dimensions. Cette périodicité confère la propriété particulière de réfléchir la quasi totalité des émissions dans certaines plages de fréquences appelées BIP. Une onde caractérisée par une fréquence située à l'intérieur de la bande interdite sera donc très peu transmise [4]. Dans la gamme spectrale où de telles réflexions totales se produisent, le matériau est opaque : on parle alors de bande interdite pour laquelle la lumière ne peut se propager. Ces structures sont réalisées, par la démarche ascendante (bottom-up) par croissance ou descendante (top-down) par attaque anisotrope à l'échelle mesoscopique, micrométrique, sub-micrométrique voire nanométrique sur des substrats Si ou semiconducteurs III-V comme GaAs ou InP qui présentent de grandes constantes diélectriques ($3.5 < n_{InP} < 4$ et $3.8 < n_{GaAs} < 4.5$ dans la région proche IR-visible).

Dans ce chapitre, nous commençons par rappeler le principe des deux démarches de façonnage d'objets bottom-up et top-down à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique. Nous verrons par la suite les avantages de la bottom-up par HVPE (sélectivité et anisotropie de croissance) par rapport aux techniques de croissance MBE et MOVPE. Pour illustrer l'anisotropie de croissance par HVPE en fonction des conditions expérimentales, j'ai pris l'exemple d'une étude de la croissance sélective sur des ouvertures de type bande ou mesa à l'échelle mesoscopique, maîtrisée depuis quelques années au sein du LASMEA et effectuée dans le réacteur HVPE configuration 1 pouce. On peut appeler ce réseaux de bandes « grating lines ». Nous verrons que la morphologie des objets façonnés par HVPE peut être retrouvée à travers des constructions géométriques effectuées à partir des vecteurs de vitesse de croissance des différentes faces délimitant les objets, appelées constructions de Wulff [5]-[8]. Par la suite, nous exposerons les résultats de la croissance sélective HVPE des « grating lines » à l'échelle sub-micrométrique que j'ai obtenus dans le réacteur configuration 3 pouces. Nous dresserons un état de l'art comparé du façonnage de ces objets à l'échelle sub-micrométrique. A cette échelle, l'augmentation de la densité du réseau de bandes est un facteur limitant pour la MOVPE

où une adsorption des espèces sur la surface du masque et une accumulation de matière première sur les bords des ouvertures sont généralement observées. Par conséquent, seule la démarche top-down a permis de synthétiser des réseaux périodiques d'objets de semiconducteurs à l'échelle sub-micrométrique de bonne qualité, même si on compte quelques résultats remarquables de la MOVPE sur des réseaux denses de micro- et nano-colonnes III-V [9, 10]. Cependant, les résultats que nous avons obtenus par HVPE à l'échelle sub-micrométrique, objets avec des rapports de forme inégaux dans la littérature bottom-up, montreront que la HVPE est un outil efficace de façonnage de micro- et nano-structures grâce aux bénéfices tirés de l'utilisation de précurseurs chlorés qui permettent de jouer au mieux de l'anisotropie de croissance intrinsèque des cristaux.

2.2 Les démarches de façonnage d'objets

Deux approches de fabrication de structures périodiques ou d'objets coexistent :

- la technique top-down (du haut vers le bas), nommée également démarche descendante, est basée sur les techniques de lithographie, poussées à leur résolution ultime afin de fabriquer des nanostructures à partir de couches minces. La lithographie consiste à imprimer un motif sur un substrat, selon le processus décrit sur la figure 2.1,
- l'approche bottom-up (du bas vers le haut), ou approche ascendante, consiste à façonner la matière par croissance, à partir d'un substrat partiellement masqué. Les conditions expérimentales de croissance (composition de la phase gazeuse si VPE, pression totale, température, pressions partielles) sont établies de manière à ce que le dépôt n'ait lieu idéalement que sur les zones non masquées du substrat. Il s'agit d'une épitaxie sélective. C'est elle qui permet de générer et façonner des motifs à volume 3D. La figure 2.2 montre la différence entre une croissance non sélective (a), où une couche planaire de même orientation que le substrat est développée, et une croissance sélective (b), où un ruban ou poutre à parois (100) et (011) est développé. L'extension verticale [100] est ici plus importante que l'extension latérale [011].

Lors d'une croissance sur un substrat partiellement masqué, un développement tridimensionnel du cristal est rendu possible. Plusieurs faces cristallines peuvent apparaître, et leur développement relatif dépend de l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal. Ainsi, en croissance convexe, les faces les plus développées sont celles qui possèdent la vitesse de croissance la plus faible. Les faces à vitesse de croissance rapide disparaissent. Par suite, il est possible de contrôler les morphologies 3D des objets en établissant des hiérarchies des vitesses de croissance des faces particulières. Dans l'exemple de la figure 2.2, la hiérarchie établie est $R(100) > R\{011\}$. Il en résulte que les faces latérales $\{011\}$ sont plus développées. Les cinétiques d'adsorption, de désorption, de décomposition et de diffusion sont différentes selon les faces exposées. Dans un régime de croissance gouvernée par ces cinétiques intrinsèques au cristal comme supposé

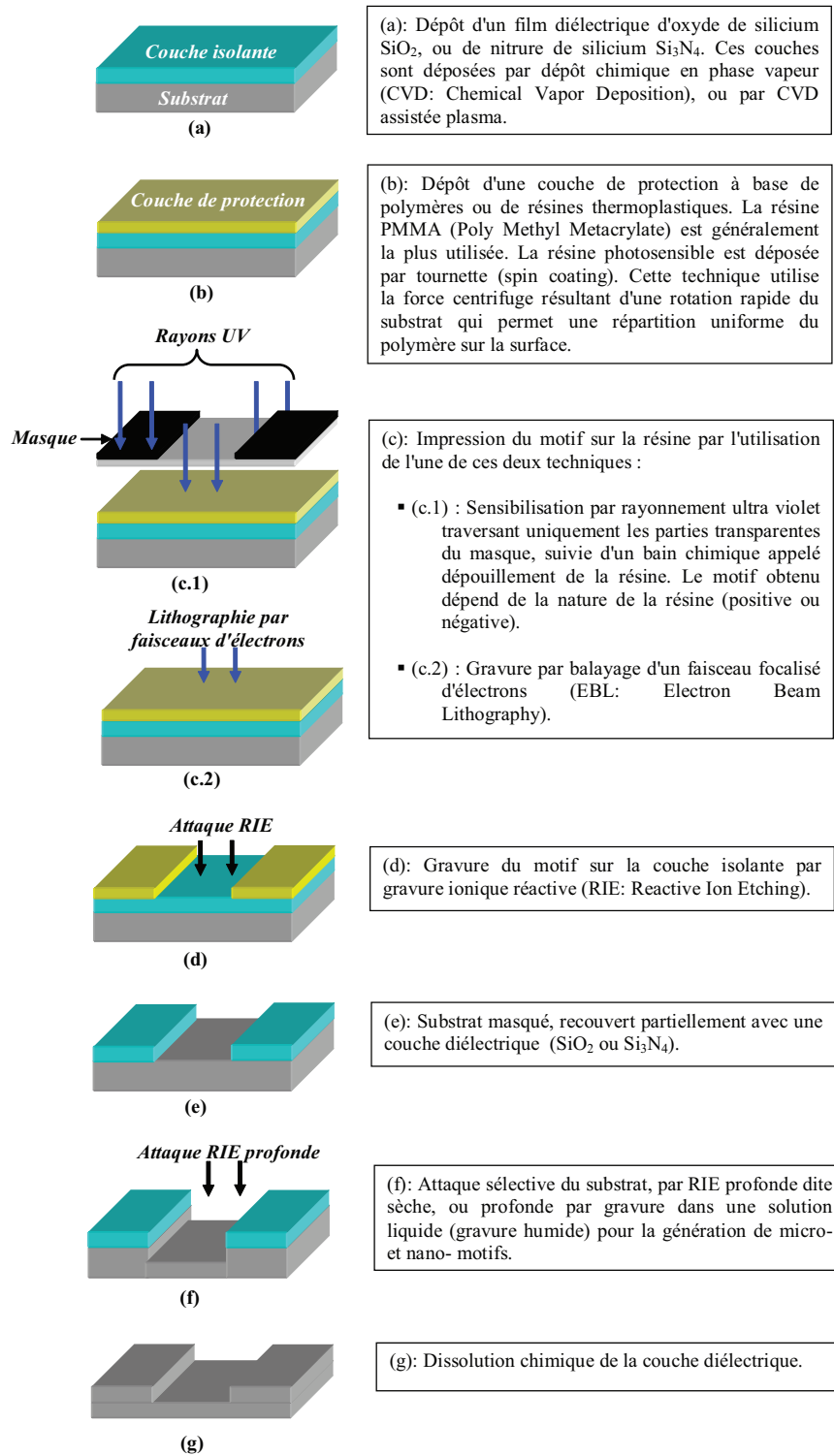


FIGURE 2.1 – Les différentes étapes de la démarche top-down.

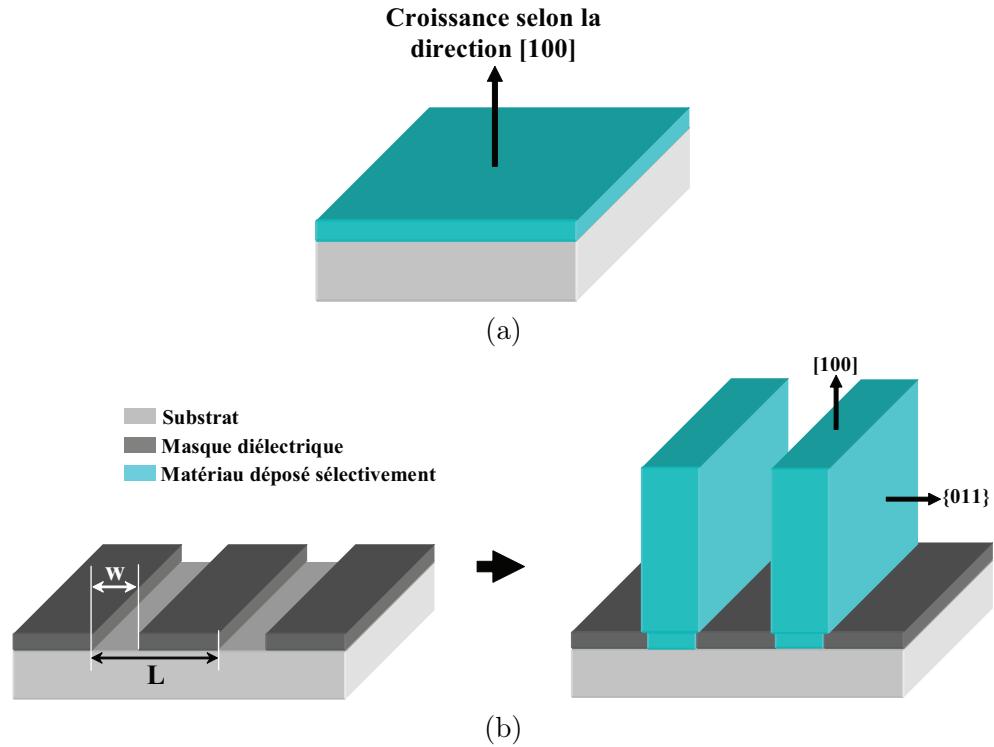


FIGURE 2.2 – La démarche bottom-up basée sur une croissance sélective des matériaux. **(a)** Croissance non sélective planaire uniforme (100) sur un substrat (100) . **(b)** Croissance sélective sur substrat masqué (L : période, w : ouverture). Ici, deux types de faces apparaissent, (100) et $\{011\}$.

ici (pas de limitation par transport de masse), il est possible de contrôler ces cinétiques en jouant sur les paramètres expérimentaux de température et de composition de la phase gazeuse.

En conclusion, pour tout procédé de dépôt cristallin sur substrat masqué, où les conditions expérimentales seront telles que : i/ une sélectivité parfaite pourra être obtenue de par la nature chimique des précurseurs de croissance, et les conditions de pression et de température établies, ii/ le transport de masse en phase gazeuse et dans la couche limite ne sont pas les facteurs limitants (pas de transport de masse via la diffusion sur les masques si la condition i/ est réalisée), il sera possible de façonner des motifs ou objets à volume 3D variés en jouant avec l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal. Et parce que ces motifs auront été façonnés par croissance, il seront définis au plan atomique, avec des rugosités normalement rencontrées en épitaxie.

Le façonnage d'objets à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique demande souvent la combinaison des deux démarches top-down et bottom-up qui sont complémentaires, mais également en concurrence.

2.2.1 Avantages de la démarche bottom-up par HVPE

2.2.1.1 La sélectivité

La faisabilité de la croissance sélective repose essentiellement sur l'absence de nucléation de GaAs sur la surface des masques Si_3N_4 . De nombreuses études expérimentales et théoriques ont montré que le mode de croissance GaAs/Si (100) était tridimensionnel via la formation d'îlots 3D [11]. Ces îlots GaAs sont en forme de demi-sphères d'un rayon de l'ordre de 50 Å, séparés par une distance d'une centaine d'angströms pour une température de croissance de 450°C en MBE. La taille et le nombre de ces îlots dépendent des conditions de croissance et de la désorientation du substrat : plus la température est basse, plus les îlots sont nombreux et de petite taille. Ceci est lié à l'existence d'une compétition entre la nucléation et le transport par diffusion des espèces en surface lors de la croissance [11].

Pour qu'une croissance III-V s'effectue sur Si, il faut procéder en deux étapes :

- une couche dite de nucléation III-V est déposée directement sur le substrat Si à une température inférieure à la température standard d'épitaxie du matériau III-V,
- une reprise d'épitaxie du III-V dans les conditions standard de l'homoépitaxie.

A basse température, la longueur de diffusion des espèces en surface est faible faisant augmenter la densité de nucléi en surface et évitant la formation de gros îlots d'alliages III-V. La rugosité de la couche diminue durant le process d'épitaxie grâce à la nucléation et à la coalescence des petits îlots sur quelques monocouches. Cependant, lors d'un recuit à température élevée, la diffusion de surface augmente fortement, privilégiant l'augmentation de la taille des nucléi préexistants sur la formation de nouveaux nucléi. La couche GaAs retrouve sa rugosité 3D. Ce résultat indique que cette morphologie est thermodynamiquement stable et que la condensation de GaAs sur la surface Si, comme sur Si_3N_4 , nécessiterait une énergie d'activation bien supérieure à celle requise pour nucléer sur des germes GaAs.

La sélectivité dépend de l'enthalpie libre de nucléation, de la température de croissance et du temps de séjour des précurseurs de croissance sur les surfaces. La croissance sélective va donc utiliser la différence de barrière de nucléation entre l'hétéroépitaxie de GaAs sur Si ou Si_3N_4 et son homoépitaxie. La variation du potentiel chimique associée à l'adsorption d'une molécule III-Cl sur la surface III-V sera plus importante que celle associée à son adsorption sur une surface Si. L'adsorption des molécules III-Cl s'effectuera donc préférentiellement sur la surface V. L'énergie d'activation de désorption des molécules III-Cl d'une surface Si sera inférieure à l'énergie d'activation de désorption de ces molécules d'une surface V. En conséquence, même si certaines molécules III-Cl s'adsorbent le cas échéant sur les masques, elles seront très facilement désorbées. Cette sélectivité intrinsèque quasi-parfaite inhérente à l'utilisation des précurseurs chlorés, permet le libre choix de tous les paramètres de croissance expérimentaux (composition de la phase vapeur, température et vitesse de passage des gaz) et des paramètres de masquage (géométrie, orientation). C'est l'atout majeur de l'épitaxie en phase vapeur

par la méthode aux hydrures.

Dans un process de croissance sélective, le contrôle de la sélectivité n'est pas suffisant, il faut également contrôler la morphologies des objets en croissance. Ce contrôle est atteint en jouant sur l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal en fonction des conditions expérimentales.

2.2.1.2 Anisotropie de croissance : principe général

Les vitesses de croissance des plans $\{hkl\}$ d'un cristal diffèrent. Cette propriété d'anisotropie des vitesses de croissance détermine la forme du cristal. Pour une croissance de type concave, à partir d'un mesa gravé par exemple, la forme sera définie par les plans ayant les vitesses de croissance les plus élevées. Pour une croissance de type convexe, notre cas, les volumes obtenus doivent être délimités par les faces de croissance lente. Si nous tenons compte de cette simple règle de construction géométrique, nous pouvons déduire les hiérarchies des vitesses de croissance (R) pour chacune des morphologies obtenues, en fonction de la composition de la phase vapeur. Les morphologies obtenues lors d'une croissance sélective de GaAs/GaAs (100) feront apparaître les plans suivants représentés sur les figures 2.3 et 2.4 :

- (100) ;
- $(1\bar{1}0)$, (110), $(10\bar{1})$, (101), $(01\bar{1})$, (011), $(0\bar{1}1)$ et $(0\bar{1}\bar{1})$ que nous désignerons par $\{011\}$;
- $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}\bar{1}1)$ que nous désignerons par $\{111\}_B$ (plans terminés par des atomes d'arsenic).

Les plans $\{111\}_A$ (plans terminés par des atomes de gallium) caractérisés par des vitesses de croissance très élevées, sont amenés à disparaître dans la forme finale des structures. La figure 2.3 représente la structure GaAs $\{100\}$ vue selon les directions : (a) $[01\bar{1}]$, (b) $[011]$ et (c) $[001]$.

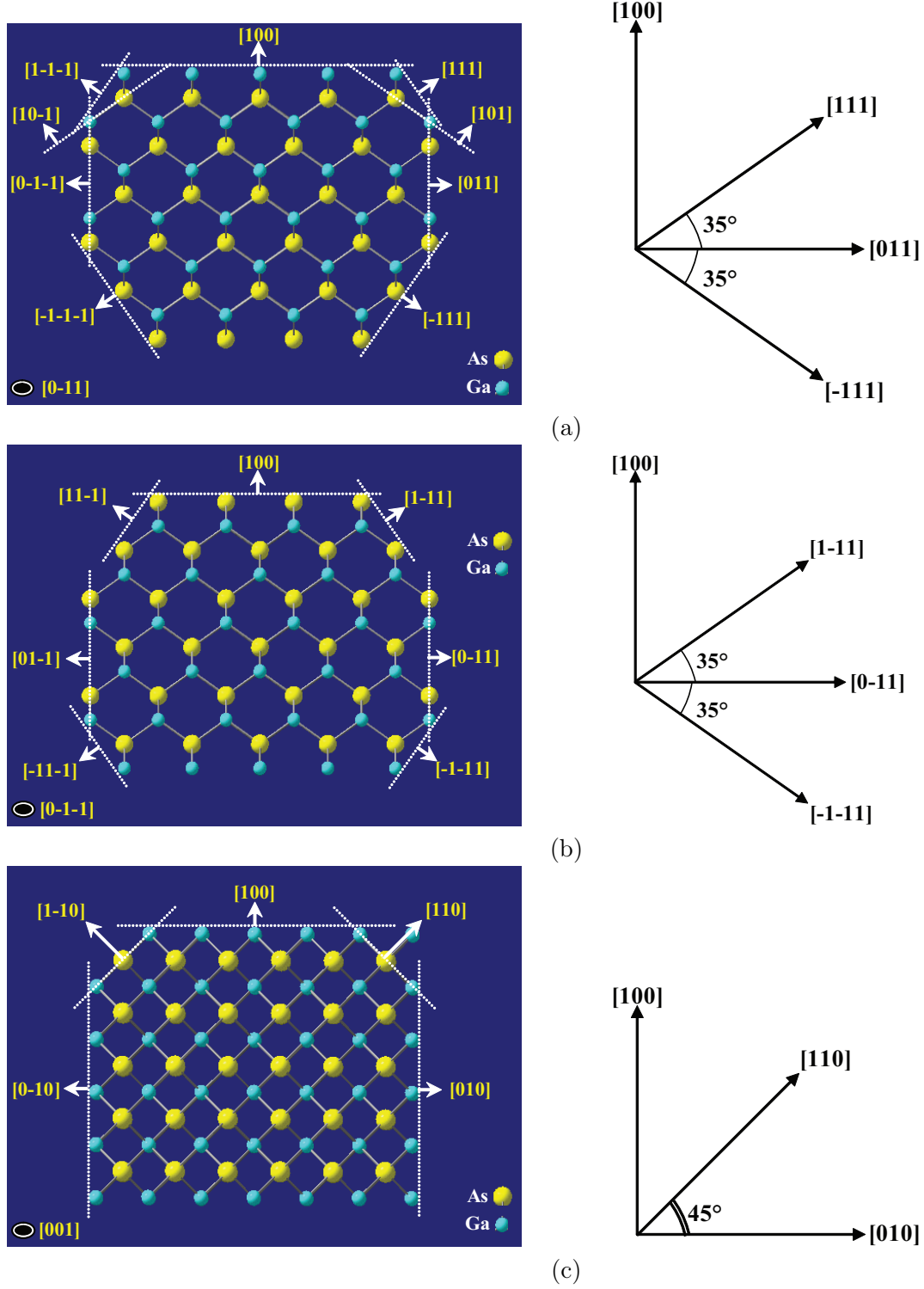


FIGURE 2.3 – Représentation de la structure de GaAs $\{100\}$ selon les directions : (a) $[0\bar{1}1]$, (b) $[0\bar{1}\bar{1}]$ et (c) $[001]$.

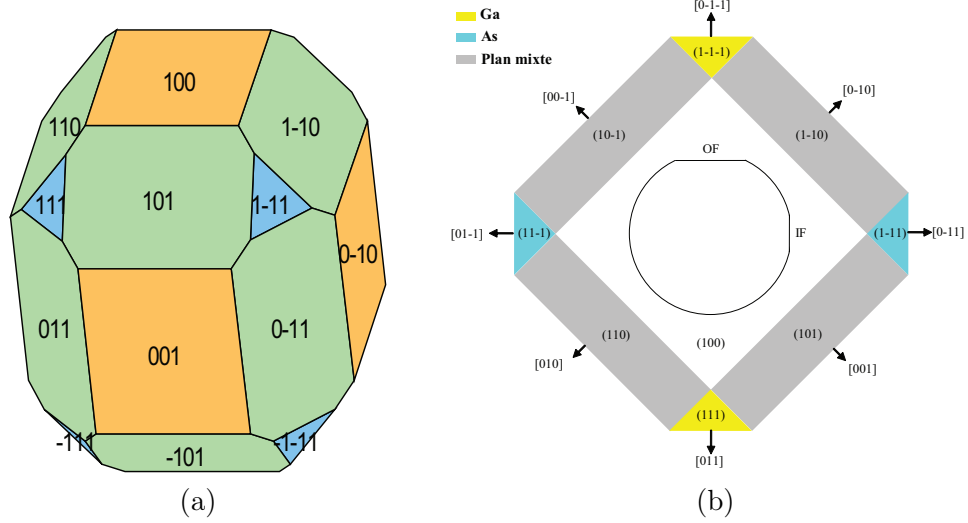


FIGURE 2.4 – Identification des faces de bas indices (a) dans un cristal GaAs, (b) sur un substrat GaAs (100).

2.3 Croissance sélective HVPE à l'échelle mésoscopique

2.3.1 Evolution des morphologies de croissance

Afin d'illustrer l'anisotropie de croissance en fonction des conditions expérimentales, j'ai pris l'exemple d'une étude de la croissance sélective sur des ouvertures bandes à l'échelle mésoscopique maîtrisée au sein de l'équipe HVPE du LASMEA.

Les expérimentations ont été effectuées sur des substrats GaAs (100) désorientés. Les mesas mésoscopiques obtenus sur des surfaces (100) exactes présentent des rugosités sur le sommet et les flancs. Sur une surface (100) exacte, la croissance a lieu aux points d'émergence des dislocations, et s'effectue sous forme de croissance spirale autour de la nucléation d'origine. La rugosité de surface sera par conséquent significative. Par contre, une surface désorientée va favoriser la croissance couche par couche à partir du réseau de marches atomiques créé par la désorientation, et permettra le développement de structures avec un sommet et des faces latérales lisses.

Sur ces substrats désorientés, un masque de Si_3N_4 de 500 Å d'épaisseur est déposé par PECVD. Des bandes parallèles aux directions $[0\bar{1}1]$ ou $[011]$ y sont périodiquement ouvertes par RIE. Différentes largeurs d'ouvertures ont été testées (de 5 à 200 μm) résultant en des rapports aire découverte/aire masquée variant de 2.5 % à 20 %. La sélectivité a été obtenue quel que soit le rapport aire découverte/aire masquée utilisé, la température de croissance, la composition de la phase vapeur et l'orientation des bandes.

Les clichés MEB de la figure 2.5 représentent l'évolution de la morphologie de croissance sélective HVPE de GaAs en fonction de la température de croissance, de la com-

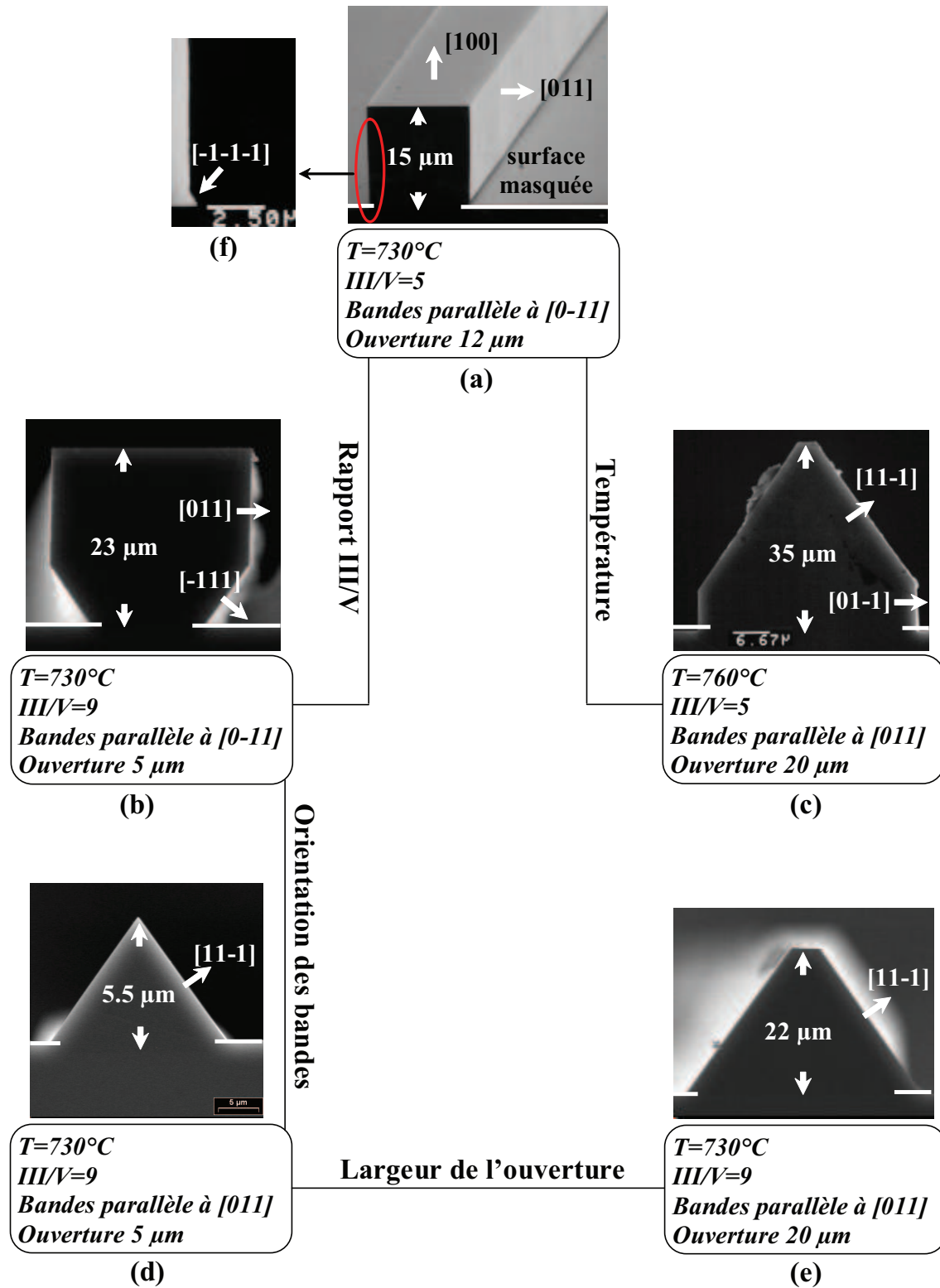


FIGURE 2.5 – Clichés MEB vue de profil de différentes morphologies de bandes de GaAs stabilisées par croissance sélective HVPE sur des substrats GaAs (100).

position de la phase vapeur (rapport III/V), de l'orientation des ouvertures ainsi que de leur dimension pour une sursaturation constante $\gamma = 5$.

Les morphologies de la figure 2.5 ont été obtenues en 30 min de croissance (a) et (d), et 60 min de croissance pour (b), (c) et (e). Une durée de l'ordre de 6 secondes est suffisante pour remplir les ouvertures, avant que la croissance n'ait lieu verticalement et horizontalement. Pour des rapports III/V de 2 à 6, les bandes orientées dans les directions $[0\bar{1}1]$ présentent une morphologie régulière de type « poutre » délimitée par les faces de type $\{100\}$ et de type $\{011\}$ et ceci quelle que soit la dimension de l'ouverture (Fig.2.5(a)). En utilisant les même conditions de croissance, les bandes orientées parallèles à la direction $[011]$ présentent une morphologie que nous désignerons par « pyramide » délimitée uniquement par les faces de type $\{111\}_B$ (Fig.2.5(d)). Lorsque le rapport III/V augmente, les plans $\{111\}_B$ apparaissent à la base des bandes (mesas) orientées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$ (Fig.2.5(b)), alors que les bandes (mesas) parallèles à la direction $[011]$ sont soit délimitées uniquement par les faces de type $\{111\}_B$ lorsque la dimension de l'ouverture est égale à $5 \mu\text{m}$ (Fig.2.5(d)), soit délimitées par les deux plans de bas indice $\{011\}$ et $\{111\}_B$ pour des ouvertures plus importantes (Fig.2.5(e)). Lorsque la température augmente, les faces de type $\{111\}_A$ apparaissent (Fig.2.5(c)).

2.3.2 Prévoir les morphologies de croissance : les constructions de Wulff

Si comme nous l'avons déjà souligné, nous assumons que les volumes obtenus sont délimités par les faces lentes, il est possible d'établir une hiérarchie de la vitesse de croissance des faces de bas indice en fonction des conditions expérimentales : température de croissance, composition de la phase vapeur, et orientation des ouvertures. Par exemple, pour une température de croissance de 730°C et un rapport III/V=5 (Fig.2.5(a) et (d)), la hiérarchie suivante : $R(111)_A \gg R(100) > R(011) \geq R(111)_B$, peut être établie à travers l'observation des morphologies des mesas $[0\bar{1}1]$ et $[011]$. Lorsque le rapport III/V augmente, la vitesse de croissance de la face $\{111\}_B$ devient nettement inférieure à celle de la face $\{011\}$, d'où son apparition significative à la base des mesas (Fig.2.5(f)).

Une connaissance des vitesses de croissance des différentes faces susceptibles d'apparaître en fonction des conditions expérimentales est donc intéressante et indispensable afin de pouvoir prévoir les morphologies finales des croissances sélectives. Afin de mesurer ces vitesses de croissance des faces de bas indice, des expériences ont été effectuées sur des substrats de petite surface, de l'ordre de 1 cm^2 , pour limiter la différence de quantité de matière première à déposer entre une surface masquée et une autre non masquée. Le tableau 2.1 regroupe les résultats obtenus pour des dépôts effectués à 730°C à faible sursaturation $\gamma = 5$ correspondant aux conditions de croissance des structures de la figure 2.5.

Les hiérarchies déduites de l'observation des morphologies des mesas sélectifs sont respectées sur les substrats de faible indice. Ainsi, lorsque le rapport III/V augmente,

	R {100}	R {011}	R {111} _A	R {111} _B
III/V=5	29	3	60	2
III/V=9	23	11	185	8

TABLE 2.1 – Mesures expérimentales des vitesses de croissance (en $\mu\text{m} \times \text{h}^{-1} \pm 0.5 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$) des plans {100}, {011}, {111}_A et {111}_B en fonction du rapport III/V à $T=730^\circ\text{C}$.

la vitesse de croissance de la face (011) est significativement plus élevée que celle de la face arsenic (111). La vitesse de la face gallium (111) augmente quant à elle considérablement dans les mêmes conditions. R(100) diminue quand le rapport III/V augmente.

Ainsi, aucune différence significative n'a été observée entre la vitesse de croissance des faces (100), (011), (111)_A et (111)_B mesurée sur substrat plein (nu, non masqué) et sur substrat masqué.

Aucun effet n'a été observé quant à la dépendance des morphologies et aux vitesses de croissance obtenues en fonction du rapport aire découverte/aire masquée, confirmant que l'adsorption d'espèces sur les parties masquées des substrats est dans le cas de la HVPE négligeable, voire nulle. Notons que Y. Sun et al.[13] font état d'une différence remarquable entre les vitesses de croissance d'InP (également déposé par HVPE) mesurées sur substrats masqués et non masqués ($15 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ et $9 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ respectivement sur (100)). Les auteurs attribuent la différence à la diffusion de précurseurs de croissance depuis les zones masquées. La température de croissance standard HVPE d'InP à partir de précurseurs chlorés InCl et de phosphine est de 650°C . A cette température, l'adsorption des précurseurs est bien entendu favorisée par rapport aux conditions thermiques correspondant au dépôt de GaAs ($T > 700^\circ\text{C}$). On peut donc conclure à une adsorption possible des précurseurs sur les zones masquées du substrat. Cependant, en l'absence d'informations précises sur les aires processées, il est difficile de pouvoir conclure quant aux choix d'un effet de diffusion d'ad-espèces parasites, ou tout simplement d'un effet de quantité de matière première consommée par les dépôts. Le LASMEA a travaillé à l'épitaxie sélective d'InP sur substrat de silicium [14] dans des conditions de sélectivité parfaite à 650°C , renforçant l'hypothèse d'une adsorption négligeable voire nulle des précurseurs chlorés sur les surfaces non III-V. Que ce soit pour InP ou GaAs, cette hypothèse est corroborée par le fait que tous les rapports d'ouverture testés n'ont montré aucune influence sur la morphologie des mesas.

Cette affirmation concernant la croissance sélective par HVPE, ne peut s'appliquer aux techniques de croissance n'utilisant pas de précurseurs chlorés. En effet, l'adsorption des espèces sur les parties masquées des substrats est un phénomène qui peut se produire lors de la croissance sélective par MBE et MOVPE. Tsushiya et al. [15] ont montré qu'une accumulation de matière première sur les bords des mesas pouvait avoir lieu lors d'une croissance sélective MOVPE avec une ampleur qui dépendait de la température de croissance. Les auteurs attribuent ce type de sur-croissance latérale à l'adsorption

des précurseurs de croissance sur les parties masquées du substrat engendrant un apport latéral de la matière (Fig.2.6(a)). Lorsque la température augmente (Fig.2.6(b)) la longueur de diffusion des ad-espèces augmente et la surface des mesas devient plus lisse et plate. Et bien entendu, l'augmentation de la température s'accompagne d'une désorption plus importante des ad-espèces depuis la surface masquée.

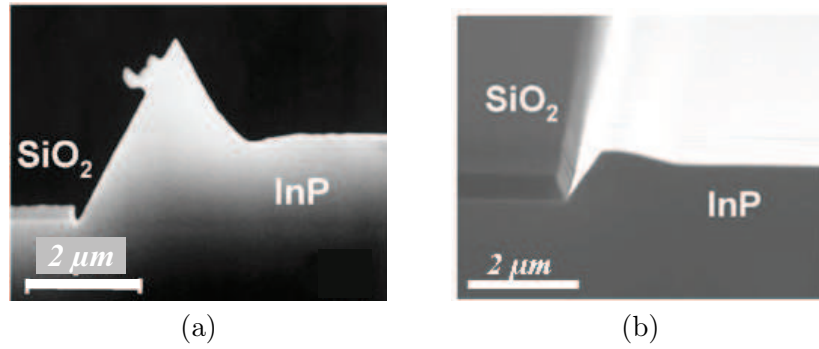


FIGURE 2.6 – Clichés MEB de mesas d'InP parallèles à la direction $[011]$, déposés sélectivement par MOVPE montrant l'influence de la température sur la croissance latérale. La température de croissance est de (a) 600 °C et de (b) 690 °C. D'après [15].

En plus de la température, un autre paramètre peut également avoir une influence importante lors d'une croissance sélective par MBE ou MOVPE : le design du masque (les rapports aire ouverte/aire masquée). Cet aspect de la croissance sélective a été étudié notamment par Olsson et al. [16] pour le dépôt de GaAs par MOVPE à travers l'utilisation de deux types de masque. Le premier de type Dark Field (DF), i.e., la majeure partie du substrat est masquée par Si_3N_4 . Le second Light Field (LF), i.e., la partie masquée dans le substrat DF est non masquée dans le substrat LF et vice versa. Dans les deux types de masque, la hauteur des structures est inversement proportionnelle au rapport aires ouvertes/aires masquées. Les faces $\{111\}_B$ apparaissent sur les bords des mesas. Dans le substrat LF, la face $\{111\}_B$ apparaît lisse (Fig.2.7(a)) pour un rapport aire découverte/aire masquée de 40 % correspondant au rapport $w/(L-w)$ (Fig.2.2). Dans le cas du substrat DF, une sur-croissance sur le bord des mesas est observée indiquant un apport de matière première depuis le masque autour des mesas (Fig.2.7(b)) pour un rapport aire découverte/aire masquée de 5%. Ce phénomène est plus prononcé lorsque la largeur de la bande masquée est importante (supérieure à 30 μm).

En ce qui concerne nos propres expériences, nous pouvons considérer que la diffusion des précurseurs depuis les masques est négligeable, voire nulle, cette hypothèse étant corroborée par le fait que tous les rapports d'ouverture testés n'ont montré aucune influence sur la morphologie des mesas. En fait, nous pouvons considérer qu'aucune adsorption des précurseurs GaCl n'a lieu sur le film diélectrique.

Si nous admettons l'ensemble des hypothèses concernant la croissance sélective par

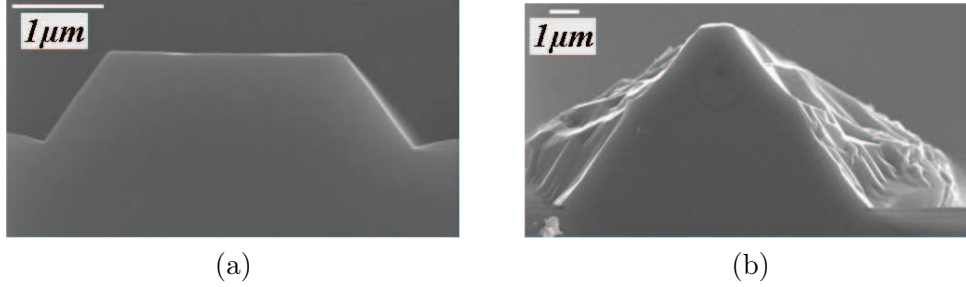


FIGURE 2.7 – Clichés MEB de croissance sélective MOVPE de GaAs/GaAs (001) sur des ouvertures bandes parallèles à la direction $[110]$ montrant l'influence du design du masque (rapport aire ouverte/aire masquée). Les faces latérales $\{111\}_B$ sont : **(a)** lisses dans le cas d'un substrat LF, **(b)** présentant une sur-croissance dans le cas d'un substrat DF. La dimension du masque et de l'ouverture est de **(a)** 10 et 4 μm (rapport aire découverte/aire masquée de 40 %). **(b)** 200 et 10 μm (rapport aire découverte/aire masquée de 5%). D'après [16].

HVPE, c'est à dire en clair, que les morphologies de croissance sélective résultent simplement d'un jeu de construction géométrique à partir de vecteurs de vitesse de croissance, nous devrions pouvoir effectuer des constructions de Wulff en nous basant sur les vitesses de croissance mesurées sur chacun des substrats de faible indice. G.Wulff a décrit une construction géométrique qui consiste à tracer les normales aux vecteurs représentant l'énergie spécifique de surface. La forme d'équilibre du cristal sera donc déduite de la plus petite enveloppe formée par l'assemblage de ces normales. Cette construction est appelée diagramme ou construction de Wulff. Transposé en dynamique de la cristalllogénèse, les normales aux vecteurs d'énergie spécifique de surface sont les vitesses de croissance des faces. Les schémas de la figure 2.8(a) et (b) exposent les principes de construction pour les bandes parallèles à $[011]$ et $[0\bar{1}1]$. Les bandes $[011]$ seront limitées par les plans $\{111\}_B$ tant que $R\{111\}_B \leq R\{111\}_l = R\{011\} \sin \alpha_1$ avec $\alpha_1 = 55^\circ$ et $\{111\}_l$ est la vitesse limite de la face $\{111\}$. On obtient alors une pyramide parfaite dont la hauteur est limitée par les plans arsenic tant que $R(100)$ demeure supérieure à $R\{111\}_B / \cos \alpha_1$. Les plans (011) apparaîtront lorsque $R\{111\}_B > R\{111\}_l$. Pour les valeurs les plus élevées de $R\{111\}_B$, les plans arsenic peuvent disparaître complètement et on obtient alors une morphologie en poutre. Pour des bandes parallèles à $[0\bar{1}1]$, les faces $(111)_B$ apparaissent quand $R\{111\}_B < R\{111\}_l$. Pour des valeurs plus élevées de $R\{111\}_B$, la forme en poutre est obtenue, la hauteur de la poutre étant alors déterminée par la vitesse de croissance de la face (100). Les figures 2.8(c),(d),(e) et (f) regroupent les constructions de Wulff effectuées à partir des données obtenues sur substrats de faible indice et correspondant aux mesas des figures 2.5 (d), (a), (e) et (b) respectivement.

L'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal par HVPE est effective quelle que soit la surface exposée. L'exemple de la figure 2.9 vient confirmer ceci. Cette bande GaAs parallèle à la direction $[\bar{2}11]$ a été déposée sélectivement par HVPE sur un sub-

strat GaAs (111)_A en condition III/V=9 et faible sursaturation. La morphologie poutre limitée par les plans {011} et le plan (111) a été obtenue en 30 minutes de croissance avec un rapport de forme maîtrisé du bas vers le haut sur plus de 80 μm . Nous retrouvons la vitesse de croissance élevée de la face {111}_B ($184 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$) mesurée sur substrat pleine plaque.

Ces résultats de croissance sélective par HVPE à l'échelle mesoscopique ont confirmé la conclusion physique de la croissance planaire, à savoir que la croissance à partir de précurseurs chlorés est gouvernée par les cinétiques de surface, ce qui permet effectivement de jouer avec l'anisotropie de croissance intrinsèque du cristal lorsque l'on passe au façonnage 3D. Au paragraphe suivant, nous discutons qualitativement des mécanismes de surface mis en jeu pour les faces de faible indice d'un cristal de GaAs.

(c) (d) (e) (f) (d) (a) (e) (b)

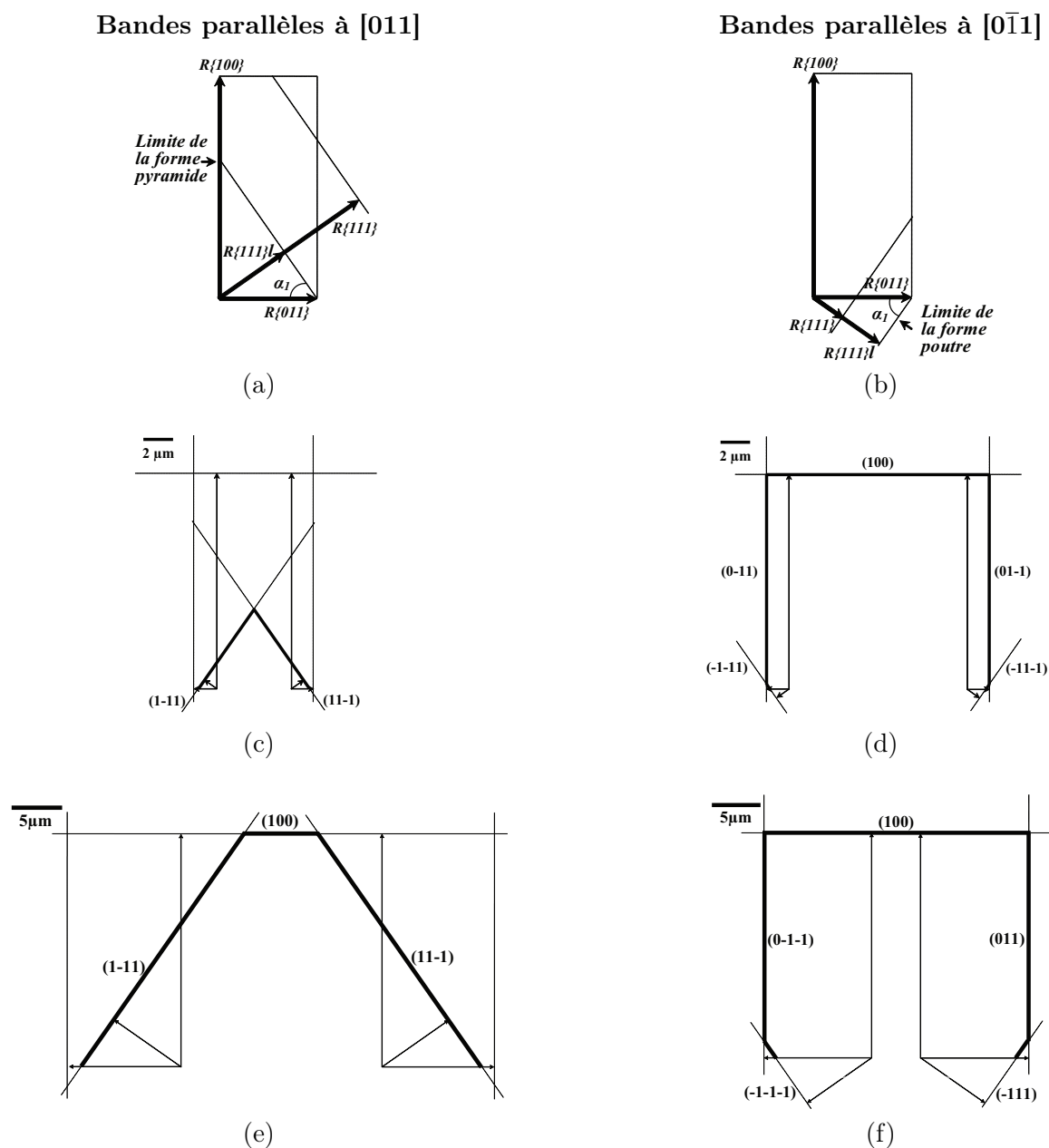


FIGURE 2.8 – Principe des constructions de Wulff. La forme du cristal est obtenue à partir de l'aire minimum définie par les vecteurs vitesses des faces $\{100\}$, $\{011\}$ et $\{111\}$. La forme en pyramide (a) est obtenue quand $R\{111\} < R\{111\}_l = R\{011\} \sin 55^\circ$. Dans la direction perpendiculaire, la forme en poutre est obtenue quand $R\{111\}_B > R\{111\}_l$. (c) et (d) sont les constructions de Wulff effectuées avec un rapport $R(111)_B/R(011)$ mesuré sur les substrats de faible indice et correspondant aux morphologies d'épitaxie sélective des clichés de la figure 2.5 (d) et (a). Les constructions (e) et (f) correspondent aux épitaxies sélectives des clichés de la figure 2.5 (e) et (b).

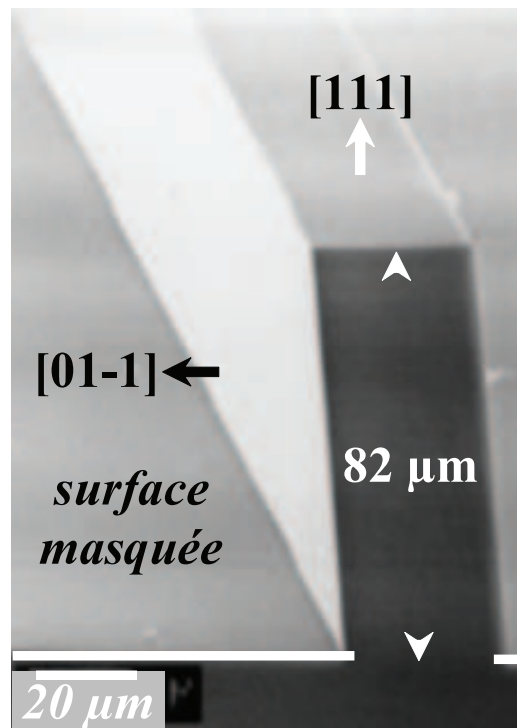


FIGURE 2.9 – Cliché MEB d'une bande de GaAs parallèle à la direction $[\bar{2}11]$ déposée sélectivement par HVPE sur GaAs (111) à $730\ ^\circ\text{C}$, $\text{III/V}=9$, $\gamma = 5$ et $t=30\ \text{min}$.

2.3.3 Mécanismes de croissance

Les vitesses de croissance macroscopiques résultent des cinétiques des processus de surface chimiques (adsorption/désorption, dissociation) et diffusifs. Il est communément admis que les processus relatifs à l'atome arsenic ne sont pas limitatifs tout au moins pour la face (100). Cet argument est souvent présenté pour les épitaxies effectuées à très fort rapport V/III, cas typique de la MOVPE. De fait, pour la croissance de GaAs à partir d'espèces $\text{As}_{2g}/\text{As}_{4g}$ et de GaCl_g , la détermination des rapports des constantes cinétiques d'adsorption/désorption (Fig.2.10) des deux précurseurs montrent que l'élément As n'est jamais manquant sur une surface d'orientation (100), le bilan net d'adsorption pour l'élément As est supérieur à 1 jusqu'à quelques 770 °C. C'est l'adsorption des GaCl_g , l'apport de matière première en élément III, qui sera le premier facteur de limitation de la croissance. Les cinétiques associées à l'élément arsenic peuvent être considérées comme non limitatives en HVPE sur surface (100). Il conviendra néanmoins de dresser le bilan des flux nets d'adsorption pour chacune des deux espèces selon les autres orientations.

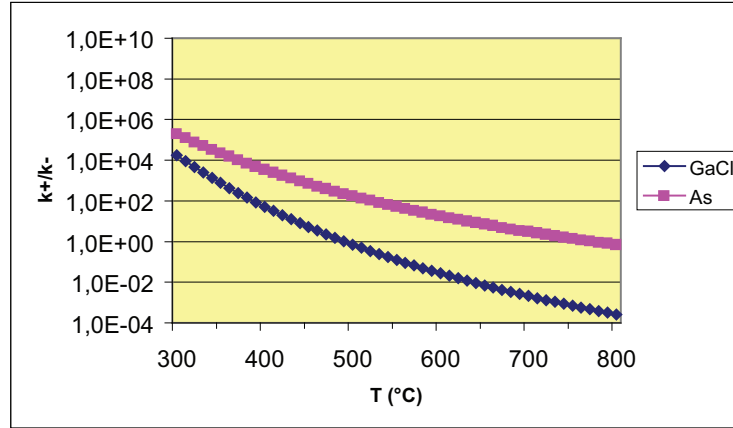


FIGURE 2.10 – Variation des rapports des constantes cinétiques d'adsorption k_+ /désorption k_- sur GaAs pour les espèces As et GaCl en fonction de la température. D'après la modélisation exposée au chapitre 1 : $k_{\pm} = C_{\pm}(T) \exp \frac{-E_{\pm}}{k_B T}$. Les constantes cinétiques interviennent dans l'expression des flux d'adsorption ($J_+ = k_+ [i] \theta_v$) et de désorption ($J_- = k_- [i] \theta_i$) de l'espèce i .

2.3.3.1 Face (111)_A

La face (111)_A est la plus rapide. La vitesse de dépôt est proportionnelle à la pression partielle de GaCl. On peut donc supposer que la face gallium n'est soumise à aucun phénomène de blocage par des complexes AsGaCl. Elle n'est donc limitée que par l'apport d'espèce Ga, ce qui explique l'augmentation de sa vitesse de croissance lorsque le rapport III/V augmente. L'adsorption de la molécule GaCl sur la face (111)_A met en jeu

trois liaisons, l'adsorption de l'As une liaison. La désorption de GaCl est donc plus difficile que pour les autres faces et pourrait conduire à des phénomènes de blocage des sites si la cinétique de dé-chloruration était lente. L'adsorption de GaCl sur la face $(111)_A$ entraîne un affaiblissement de la liaison Ga-Cl, de telle sorte que la dé-chloruration est effectivement aisée et a lieu à une fréquence bien plus élevée que pour toutes les autres faces denses.

2.3.3.2 Face $(111)_B$

La face $(111)_B$ est au contraire une face lente. Sa vitesse de croissance diminue avec l'augmentation de la pression partielle de GaCl, ce qui fait supposer l'existence d'un phénomène de blocage de la face par des complexes AsGaCl. L'adsorption d'As sur la face arsenic met en jeu trois liaisons, celle de la molécule GaCl, une liaison. On peut supposer que la désorption de la molécule chlorée soit aisée. Les phénomènes de blocage par des complexes AsGaCl ne peuvent alors être dus qu'à une cinétique de dé-chloruration extrêmement lente. Si c'est le cas, les variations de la vitesse de croissance de cette face avec la température et avec la sursaturation doivent être les plus prononcées. C'est effectivement ce qui a été observé. Le retard à la dé-chloruration peut être expliqué à l'aide de considérations d'encombrements géométriques des complexes AsGaCl sur la surface arsenic. Ainsi, la liaison Ga-Cl est perpendiculaire aux marches sur la face arsenic, et perpendiculaire aux terrasses sur la face gallium. Dans le premier cas, elle gêne l'incorporation et la diffusion des complexes le long des marches, ralentissant ainsi le processus global de condensation.

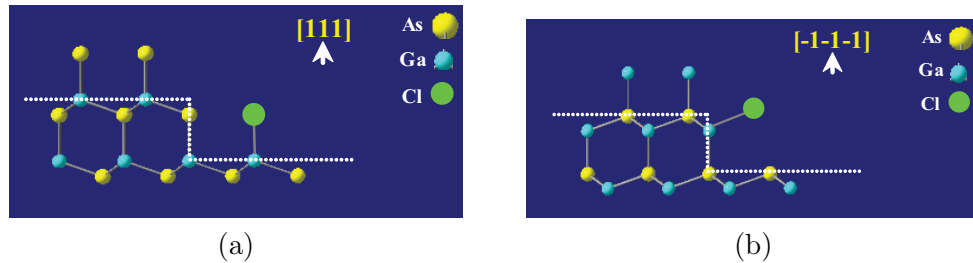


FIGURE 2.11 – Position de la liaison Ga-Cl pour (a) la face $(111)_A$, (b) la face $(111)_B$.

2.3.3.3 Face (011)

L'augmentation des pressions partielles de GaCl et As₄ permettent d'augmenter la vitesse de croissance de la face (100). La face (011) consiste en rangées de dimère Ga-As, l'adsorption d'un As ou d'une molécule GaCl impliquant une liaison. Augmenter la pression partielle d'As₄ revient à augmenter l'efficacité de la stabilisation de chacune des ad-espèces sur (011). Le fait qu'augmenter la pression partielle de l'élément III conduise à la même conclusion quant à la vitesse de croissance, permet de supposer que la fréquence de dé-chloruration est plus rapide sur (011) qu'elle ne l'est sur la face arsenic soumise elle à des phénomènes de passivation par AsGaCl. La face (011)

montre un comportement différent de celui des autres face denses, en particulier en ce qui concerne les variations de la vitesse de croissance en fonction de la température. Des vitesses de croissance de $80 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ ont été observées en diminuant la température [17] ou en augmentant de manière drastique la pression partielle en élément As [18], ces tendances ayant été confirmées par nos propres expériences. Ce comportement est en accord avec l'hypothèse que la croissance sur la face (011) est limitée principalement par des cinétiques d'adsorption et de désorption des espèces Ga ou As, l'augmentation de la vitesse de croissance à basse température étant due à un rapport adsorption/désorption plus favorable à basse température. Ces variations ont également été observées pour la croissance de la face (011) par MBE, les films de GaAs étant moins rugueux lorsque la croissance est effectuée en ambiance riche en élément As et à basse température [19]. Holmes et al. [19] ont montré que l'incorporation de l'élément As était plus facile sur le front (011) que sur (100) et était inversement proportionnelle à la température, ce qui confirme l'hypothèse que le flux d'adsorption net d'As sur (011) est un facteur déterminant.

Un des objectifs de ma thèse était la transposition du travail de croissance sélective de l'échelle mesoscopique à l'échelle micrométrique, voire sub-micrométrique ; de suivre l'évolution des propriétés d'anisotropie de croissance par diminution d'échelle, et de conserver le contrôle de la sélectivité et des morphologies lorsque la densité surfacique des mesas est augmentée.

2.4 Croissance sélective HVPE à l'échelle micrométrique

Les expérimentations à l'échelle micrométrique ont été effectuées sur des substrats GaAs (100) désorientés dans le réacteur HVPE configuration 1 pouce. La géométrie micrométrique du masque Si_3N_4 testé comportait des ouvertures de 1 à $5 \mu\text{m}$ avec une période allant de 2.5 à $15 \mu\text{m}$ résultant en des rapports aire découverte/aire masquée ($w/(L-w)$) variants de 25 % à 45 % (D). Le rapport w/L des ouvertures est très important pour l'obtention de structures périodiques symétriques après croissance. En effet, des extensions latérales des bandes dépendra la largeur d'air entre les bandes de semi-conducteur. Les masques à géométrie variable que nous avons dessinés permettront de déterminer les extensions latérales des bandes en fonction des paramètres expérimentaux. Dans ce qui suit, le rapport de forme d'une bande sera défini par le rapport entre la hauteur de la bande sur sa largeur. La figure 2.12 présente les clichés de microscopie optique vue en coupe de bandes de GaAs déposées sélectivement par HVPE à 730°C , avec un rapport III/V=5 sur des surfaces vicinales GaAs (100).

Les clichés MEB des échantillons de la figure 2.12 (a) et (b) sont présentés sur la figure 2.13. Le cliché MEB vue de haut (Fig.2.13(a)) confirme que la croissance est parfaitement sélective. La surface masquée est vierge de tout dépôt. Les bandes sont extrêmement régulières et uniformes sur toute leur longueur pour des ouvertures originales $w=1 \mu\text{m}$ et $L=4 \mu\text{m}$. Le cliché MEB en coupe de ce réseau (Fig.2.13(b)) permet

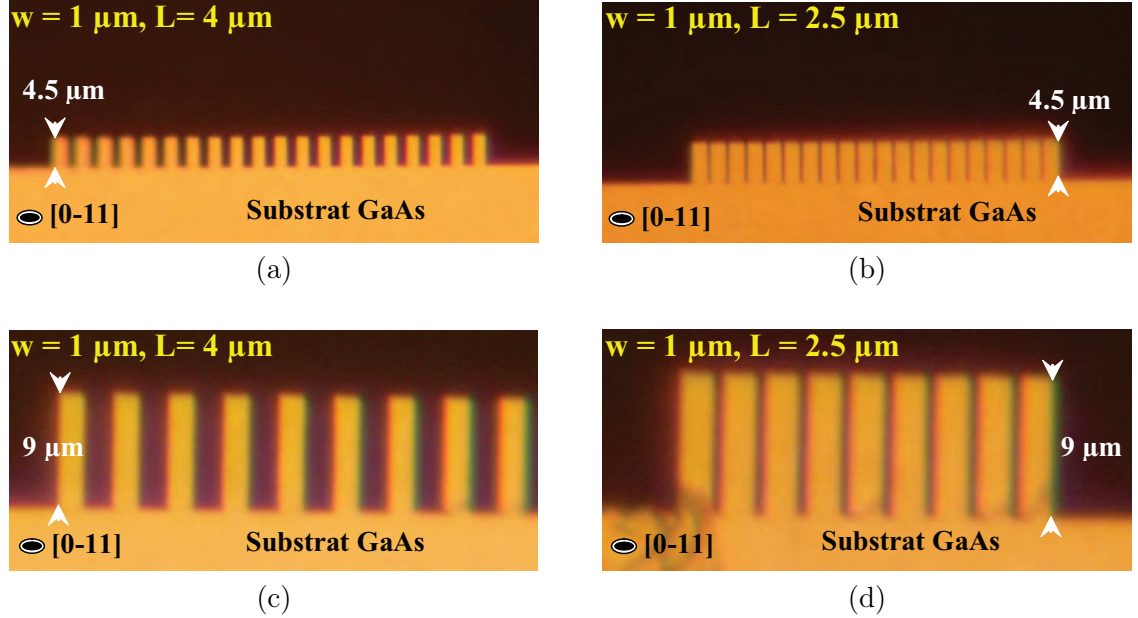


FIGURE 2.12 – Clichés de microscopie optique vue en coupe, de croissance sélective GaAs sur GaAs (100) contenant des ouvertures bandes $w=1\text{ }\mu\text{m}$. Les temps de croissance sont de : (a) et (b) 10 min, (c) et (d) 15 min. $T=730\text{ }^{\circ}\text{C}$, rapport III/V=5, et sursaturation $\gamma = 5$.

d'évaluer la morphologie des poutres et la rugosité des flancs : les faces latérales des mesas sont parfaitement bien définies sur le plan cristallin, et sur toute la hauteur des motifs. La face située au sommet présente une légère rugosité causée par les processus de diffusion et de nucléation.

Le rapport de forme des mesas est mesuré à 7.5 pour les échantillons de la figure 2.12(c) et (d) ($w=1\text{ }\mu\text{m}$ et $L=4\text{ }\mu\text{m}$). Ce rapport de forme permet d'obtenir un réseau très dense comportant des bandes proches de la coalescence lorsque la période est réduite à $2.5\text{ }\mu\text{m}$ (Fig.2.13(c) et (d)). La vue en coupe (Fig.2.13(d)) confirme l'absence de sur-croissance à la base des mesas, et pas d'interférence de diffusion de matières premières à travers les parties masquées de l'échantillon. Pour des ouvertures plus importantes les morphologies bandes sont également stabilisées, et des mesas de $2\text{ }\mu\text{m}$ de hauteur ont été obtenus en 210 secondes (Fig.2.14(a)). Les rapports de forme peuvent varier de 6 à 7 en fonction des conditions expérimentales (Fig.2.14(b)).

Pour des temps de croissance plus courts ($t=150$ secondes), une morphologie en poutre limitée par les plans (100) et $\{011\}$ bien définis a été également obtenue quelle que soit la largeur des ouvertures initiales ($w=1, 2$ ou $5\text{ }\mu\text{m}$) (Fig.2.15). Des structures à périodicité d'indices présentant des motifs de hauteur très faible (inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$) peuvent donc être réalisées par HVPE. Nous avons déjà démontré que des motifs à rap-

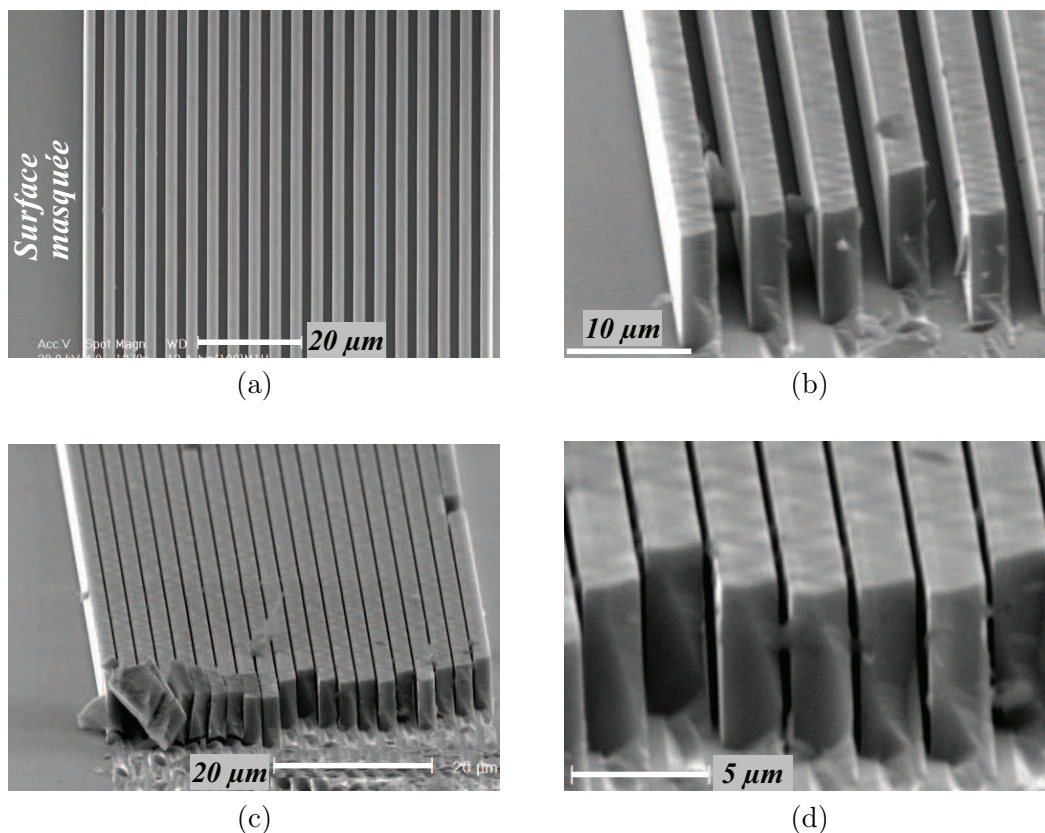


FIGURE 2.13 – Clichés MEB des échantillons de la figure 2.12(a) et (b). **(a)** Vue de haut et **(b)** vue en coupe du réseau de bandes micrométriques parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$ $w = 1 \mu\text{m}$ et $L = 4 \mu\text{m}$. **(c)** et **(d)** : Vues tiltées du réseau dense de bandes micrométriques $w=1 \mu\text{m}$ et $L=2.5 \mu\text{m}$. Les bandes sont parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$. A noter que les réseaux ont été relativement endommagés durant le clivage pour les besoins de l'observation. $T=730^\circ\text{C}$, rapport $\text{III}/\text{V}=5$, et sursaturation $\gamma = 5$.

port de forme égal à 7 pouvaient être facilement générés par HVPE (travail à l'échelle mésoscopique), l'étude pour des temps de croissance courts et sur des ouvertures à l'échelle micrométrique a permis de stabiliser des structures à rapport de forme proche de 1. D'autre part, il est à noter que l'uniformité des dépôts sur la totalité du substrat processé (comportant des bandes de 3 cm de long) dès les premiers stades de la croissance est remarquable. Un des avantages avancés de la technique de croissance HVPE dans cette approche ascendante, est la possibilité de processer uniformément une grande surface en une seule étape en des temps réduits. Nous avons montré que l'uniformité et la reproductibilité étaient validées y compris pour des temps de croissance très courts.

La croissance sélective HVPE à l'échelle mesoscopique et micrométrique nous a permis de réaliser des structures reproductibles et uniformes sur toute la surface des différents substrats. La sélectivité a été obtenue quelles que soient les conditions expé-

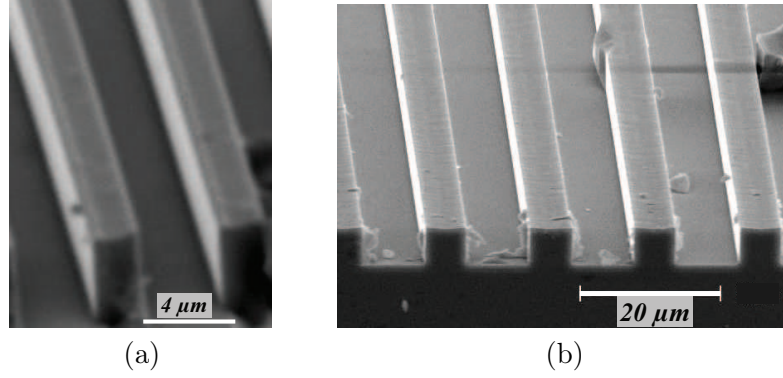


FIGURE 2.14 – Clichés MEB vue en coupe, de mesas de (a) 2 μm de hauteur ($w=1 \mu\text{m}$ et $L=4 \mu\text{m}$), (b) 4.5 μm de hauteur ($w=5 \mu\text{m}$ et $L=15 \mu\text{m}$). $T=730^\circ\text{C}$, rapport $\text{III}/\text{V}=5$, sursaturation $\gamma = 5$, et $t=210$ secondes.

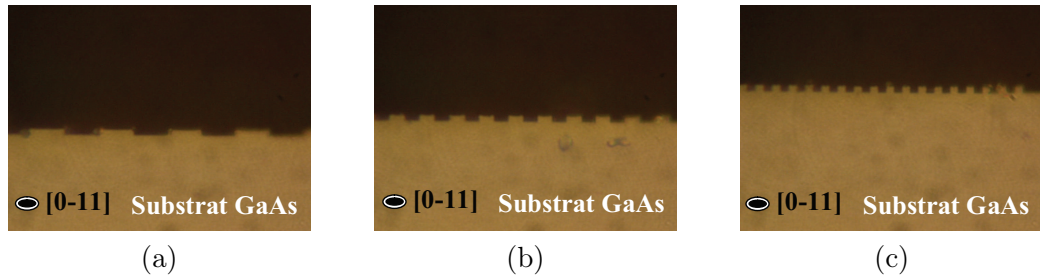


FIGURE 2.15 – Clichés de microscopie optique vue en coupe, de croissance sélective GaAs sur substrats GaAs (100) masqués : (a) $L=15 \mu\text{m}$ et $w=5 \mu\text{m}$, (b) $L=7 \mu\text{m}$ et $w=2 \mu\text{m}$, (c) $L=4 \mu\text{m}$ et $w=1 \mu\text{m}$. $t=150$ secondes de croissance. $T=730^\circ\text{C}$, rapport $\text{III}/\text{V}=5$, et sursaturation $\gamma = 5$.

riméntales (température de croissance, rapport III/V et sursaturation). Aucune diffusion d'ad-espèces sur les parties masquées des substrats n'a lieu, et l'apport de matières premières pour la croissance des mesas provient uniquement de la phase vapeur. Par conséquent, aucune sur-croissance latérale n'est observée, et les faces latérales des morphologies restent bien définies sur le plan atomique.

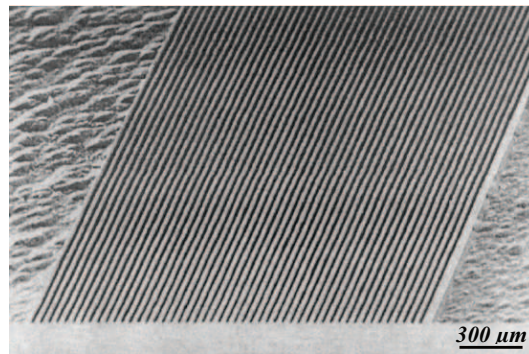
La suite logique à ces résultats à l'échelle mesoscopique et micrométrique, est d'explorer l'échelle sub-micrométrique avec deux interrogations :

- quel sera le comportement des faces lorsque leur aire (dimension) deviendra de l'ordre de grandeur des longueurs de diffusion des ad-espèces ?
- quelle sera l'évolution de l'anisotropie de croissance des faces à cette échelle ?

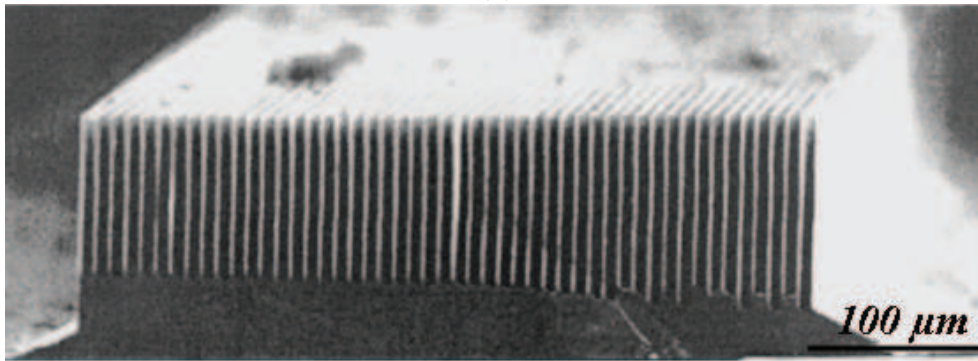
2.5 Façonnage d'objets à l'échelle sub-micrométrique : vers l'échelle nanométrique.

2.5.1 Etat de l'art de la synthèse de réseaux grating lines.

Des résultats remarquables ont été publiés concernant le façonnage de bandes à l'échelle sub-micrométrique voire nanométrique avec des rapports de forme très importants (supérieur à 10). Les bandes ont été obtenues par la démarche top-down en effectuant des gravures anisotropes. La gravure verticale doit être largement supérieure à la gravure horizontale (Fig.2.16). Dans la filière silicium, la gravure est maîtrisée par lithographie électronique ou RIE, en particulier sur des substrats Si (110) [20]. La profondeur de gravure est de l'ordre de 4 à 8 μm .



(a)



(b)

FIGURE 2.16 – Clichés MEB de structures bandes de Si : **(a)** vue de haut d'une structure de 16 μm de période, **(b)** vue en coupe d'une structure de 8 μm de période et 114 μm de hauteur gravée dans un substrat Si (110) avec une solution de KOH diluée à 44 %. La durée du process varie de 1 à 4 heures. D'après [21].

Des structures avec des rapports de forme plus importants peuvent être réalisées par la combinaison d'une photolithographie et d'une gravure anisotrope à base de KOH dilué à 44 % à 70 °C [21]. La figure 2.16(a) est un cliché MEB de la vue de haut de

bandes de Si de $16\ \mu\text{m}$ de période, et la figure 2.16(b) est un cliché MEB de la vue en coupe de bandes Si de $8\ \mu\text{m}$ de période et $114\ \mu\text{m}$ de hauteur, gravées dans un substrat Si (110). Il est très difficile d'avoir accès de manière précise aux vitesses de gravure, néanmoins l'auteur indique que la durée du process varie de 1 à 4 heures en fonction de la profondeur désirée (Fig.2.16).

Pour la filière III-V, la gravure verticale est également maîtrisée pour des dimensions de fabrication des structures de l'ordre du micromètre ou du sub-micromètre [22]. On trouve dans la littérature un panel important de démarches et de résultats de gravure des semiconducteurs III-V InP et GaAs : la RIE [23, 24], la gravure à faisceaux d'ions réactifs assistée plasma ECR-RIBE à base de Cl_2 (Electron-Cyclotron-Resonance-Plasma Reactive Ion Beam Etching) [22], la gravure CAIBE assistée Ar- Cl_2 (Chemically Assisted Ion Beam Etching [25, 26], et la gravure ICP (Inductively Coupled Plasma) [27].

Des ouvertures de $3\ \mu\text{m}$ de profondeur avec un rapport de forme de 10 ont été obtenues. Cependant les flancs ne sont pas verticaux, et la base des structures est arrondie. La gravure verticale est difficile à contrôler lorsque la largeur du motif est inférieure au micromètre. Ainsi, deux profils différents de bandes peuvent être fabriqués en utilisant les mêmes conditions de gravure ECR-RIBE. Cette différence est liée à la dimension des structures que l'on souhaite obtenir. L'exemple type est illustré sur la figure 2.17. Des bandes GaAs, avec une hauteur de $7\ \mu\text{m}$, une périodicité de $2\ \mu\text{m}$ et un rapport de forme supérieur à 10 ont été fabriquées pour des applications de micro-optique (Fig.2.17(a)). A cette échelle de gravure, les morphologies sont maîtrisées uniformément et les flancs des bandes sont verticaux et bien définis. Cependant, pour les bandes GaAs avec une hauteur de $0.7\ \mu\text{m}$ et une périodicité de $300\ \text{nm}$ (Fig.2.17(b)) fabriquées pour des applications de cristaux photoniques 1D, la largeur des bandes varie de la base au sommet de 27 à $75\ \text{nm}$. De plus, la base des ouvertures est ronde. Ces structures ont été obtenues en des temps de process allant de 5 à 15 minutes. La conclusion étant que les conditions de gravure (par exemple : la température, la concentration des mélanges de gaz/des produits utilisés et la tension d'accélération des ions) doivent s'adapter aux dimensions des motifs à graver. C'est l'un des inconvénients majeurs de la démarche top-down, et qui donne à la démarche alternative bottom-up par croissance sélective, un avantage considérable, i.e., les conditions de croissance sélective dépendent nullement de la dimension des morphologies. On attend de cette approche que la croissance sélective soit efficiente quelque soit l'échelle d'élaboration des matériaux.

Il y a peu de résultats de croissance sélective à l'échelle sub-micrométrique par les techniques MBE ou MOVPE. Ce n'est certainement pas la vocation première de la technique MBE, alors que la MOVPE cherche à améliorer les conditions de sélectivité à cette échelle de croissance. Pour un procédé basé essentiellement sur l'apport de matière première latéral par une diffusion des ad-espèces adsorbées sur les parties masquées du substrat vers les ouvertures, il est en effet difficile d'avoir une flexibilité des conditions de croissance et de la géométrie des ouvertures. Un réseau de mesas dense à l'échelle sub-micrométrique va engendrer inévitablement une interférence de diffusion de matière

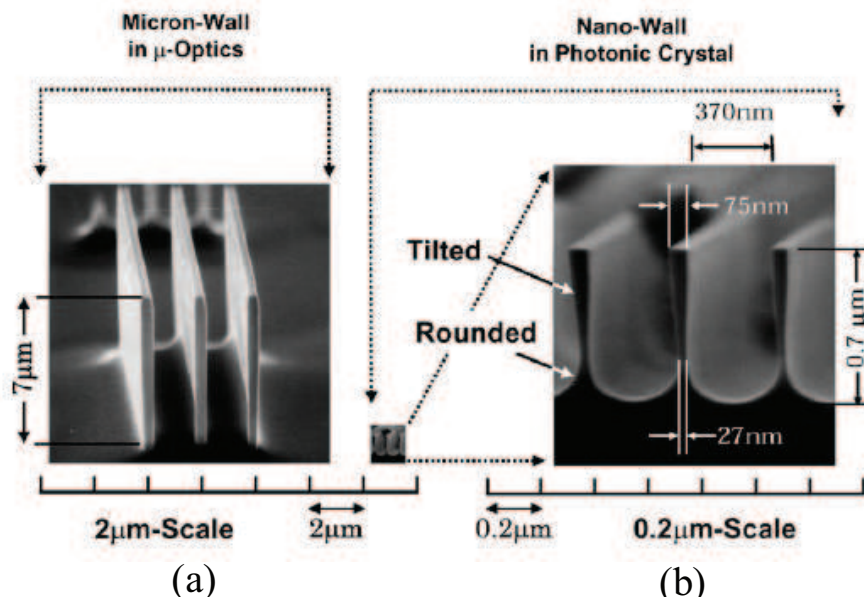


FIGURE 2.17 – Clichés MEB de bandes de GaAs de (a) $7\ \mu\text{m}$ de hauteur et $2\ \mu\text{m}$ de période, (b) $0.7\ \mu\text{m}$ de hauteur et $450\ \text{nm}$ de période. Ces structures GaAs ont été élaborées par gravure ECR-RIBE avec une vitesse de gravure de $14\ \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$. D'après [28].

première sur le masque, causant des sur-croissances localisées.

Les deux seuls résultats de l'approche bottom-up à l'échelle sub-micrométrique sont ceux de Messmer et al. [29] et Lee et al. [30]. Messmer a réalisé des nano-murs d'InP sur une surface GaAs (100) (Fig.2.18). Ces mesas ont été déposés sélectivement par HVPE sur des ouvertures orientées dans la direction [110] gravées dans un film SiN_x par faisceaux d'ions focalisés (FIB : Focused Ion Beam). Les dimensions des mesas sont sub-micrométriques, et les seuls clichés MEB dévoilés par les auteurs sont des clichés vus de haut. Aucune information n'est donnée en ce qui concerne la dimension des mesas ainsi que le temps de croissance. L'étude de la croissance sélective de GaAs par MBE effectuée par Lee et al. [30] est similaire à celle que je vais exposer au paragraphe 2.5.2. A cet effet, nous avons préféré développer les résultats de cet article par la suite. Je peux juste signaler que l'auteur affirme dans son état de l'art que des structures GaAs délimitées par des faces latérales de type $\{011\}$ et verticales à la surface GaAs (100) n'ont jamais été fabriquées avant 2005, alors que l'équipe HVPE du LASMEA avait déjà démontré la faisabilité de ces objets à l'échelle mesoscopique [31] et micrométrique [32].

En conclusion de cet état de l'art de façonnage de bandes à l'échelle sub-micrométrique et nanométrique, les résultats remarquables obtenus par l'approche top-down donne à

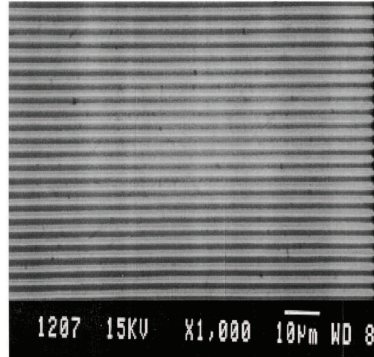


FIGURE 2.18 – Cliché MEB de bandes d'InP déposées sélectivement par HVPE sur des ouvertures gravées dans un film SiN_x par FIB sur un substrat GaAs (100). D'après [29].

celle-ci une large avance par rapport à la démarche bottom-up. A l'heure actuelle il est impossible de se passer des techniques top-down, même si la gravure en général peut engendrer des défauts et des rugosités de surface dans les morphologies. Des solutions partielles ont été proposées en 2008 par Chou et al. [33] portant le nom d'auto-arrangement par liquéfaction (SPEL : Self-Perfection by Liquefaction). Cette approche permet de supprimer une partie des défauts engendrés par la gravure par un lissage des nanostructures par un laser pendant et après leur fabrication. La méthode consiste à faire fondre sélectivement les nanostructures pendant une période très courte (quelques nano-secondes) en appliquant des parois en quartz autour des structures afin de guider le flux de matériau fondu vers la géométrie désirée avant solidification. Cette méthode est très prometteuse, mais pour l'instant elle a été appliquée à peu de matériaux et notamment le Si et le Cr. Un exemple est donné sur la figure 2.19, où des nano-mesas de Si très rugueux de 70 nm d'épaisseur (Fig.2.19(a)) ont été traités par SPEL utilisant un laser excimer pulsé permettant de diminuer nettement la rugosité (Fig.2.19(b)).

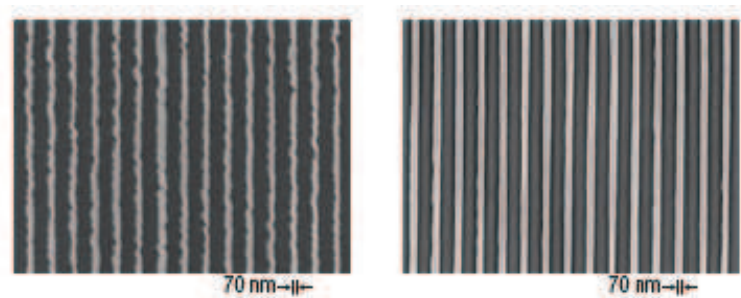


FIGURE 2.19 – Clichés MEB de nano-mesas de Si avant et après traitement avec le SPEL ouvert utilisant un laser excimer pulsé. D'après [33].

Dans une démarche bottom-up par croissance sélective, aucun lissage n'est nécessaire puisque le façonnage des objets repose sur un développement cristallin. La croissance

sélective pourrait être une alternative efficace, à condition de développer la technique de dépôt adéquate. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la MBE s'est rendue indispensable pour la réalisation de structures quantiques. Cependant l'obligation d'utiliser des vitesses de croissance faibles pour la conservation des conditions de l'ultra haut vide et pour le contrôle des épaisseurs déposées, a participé à limiter le champ d'applications de la technique pour la réalisation de structures de dimensions micrométriques. Dans ce cadre, la communauté scientifique a fait le choix de développer la bottom-up par MOVPE. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.3.2, la croissance sélective par MOVPE présente certains inconvénients qui deviennent plus prononcés pour des réseaux plus denses. La HVPE caractérisée par une parfaite sélectivité de croissance pourrait s'inscrire comme une alternative efficace pour palier les limitations de la MOVPE et de l'approche top-down. Elle reste néanmoins liée aux performances de la top-down, puisque le façonnage d'objets par bottom-up s'effectue sur des substrats partiellement masqués et traités par top-down. La solution serait donc de tirer bénéfice de la complémentarité des deux approches top-down et bottom-up. La top-down interviendrait uniquement pour la réalisation des ouvertures (dimensions du mesoscopique au nanométrique) et du design du masque, et la bottom-up par HVPE permettrait ensuite d'effectuer les dépôts sur ces substrats partiellement masqués, et les objets obtenus ne nécessiteront aucun lissage post synthèse de la surface.

Nous avons montré la faisabilité de la croissance sélective à l'échelle mesoscopique et micrométrique pour la réalisation de réseaux de bandes avec des rapports de formes importants allant jusqu'à 10 en quelques minutes de process. Nous allons dans ce qui suit investir la croissance sélective par HVPE à l'échelle sub-micrométrique.

2.5.2 Croissance sélective HVPE à l'échelle sub-micrométrique et nanométrique

2.5.2.1 Etude expérimentale

L'étude de la croissance sélective HVPE à l'échelle sub-micrométrique a été élaborée sur des substrats GaAs (100) AXT masqués par le LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, Toulouse). Une couche diélectrique Si_3N_4 de 500 Å d'épaisseur est déposée par PECVD. Le masque avec des motifs sub-micrométriques a été réalisé par lithographie électronique sur un masqueur RAITH 150. Des bandes périodiques, parallèles aux directions $[0\bar{1}1]$ et d'une largeur de 500 nm et 300 nm, sont ainsi insolées dans la résine PMMA. Les motifs sont ensuite transférés dans la couche diélectrique par gravure chimique humide dans une solution d'acide fluorhydrique tamponnée, fortement diluée et pré-calibrée. L'élimination complète du Si_3N_4 est vérifiée par observation AFM (Microscopie à Force Atomique). Un traitement des échantillons par plasma micro-onde oxygène est ensuite nécessaire pour décontaminer la surface et former un oxyde protecteur propre adapté à la reprise d'épitaxie. Les rapports aire découverte/aire masquée ($w/(L-w)$) varient de 17 à 33 %. Précisons que pour un échantillon de 1 cm² traité, 99.94 % de la surface est masquée (or zone des réseaux de bandes, le substrat

est entièrement masqué). Dans ces conditions extrêmes de type Dark Field, la sélectivité sera-t-elle toujours aussi parfaite ?

Label	w (nm)	L (μm)	aire ouverte/aire masquée : w/(L-w)
D31	300	2	17 %
D32	500	2	33 %
D33	500	3	20 %

TABLE 2.2 – *Récapitulatif des dimensions des bandes du masque sub-micrométrique. w : ouverture, L : période. Les bandes sont gravées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$.*

Il a été difficile de faire une étude expérimentale et systématique détaillée de la variation de la morphologie des bandes en fonction des conditions expérimentales : température de croissance, composition de la phase vapeur, et orientation des bandes. Nous disposons en effet de peu de substrats tests en raison des difficultés de réalisation des ouvertures à l'échelle sub-micrométrique du film diélectrique. Il fallait donc être efficace, et montrer sur quelques expériences la faisabilité de la croissance sélective à cette échelle. Par conséquent, nous avons utilisé les conditions expérimentales qui nous ont permis à l'échelle micrométrique d'obtenir des mesas avec des hauts rapports de forme. Les dépôts ont été faits à 715 °C, un rapport III/V=5 et une sursaturation $\gamma = 6.22$ correspondant à une pression partielle $[\text{HCl}_{add}] = 9.84 \times 10^{-4}$ atm. Le temps de croissance varie de 90 secondes à 20 minutes. Tous les rapports d'ouvertures testés n'ont montré aucune influence sur la morphologie des mesas.

La figure 2.20 présente le cliché MEB vu de haut des bandes de GaAs déposées sélectivement par HVPE sur une surface vicinale GaAs (100) en 90 secondes de dépôt pour des bandes parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$. Les mesas sont extrêmement uniformes et réguliers sur toute leur longueur (plus de 300 μm).

Les clichés MEB de la série de dix bandes référencée D32 (Tab.2.2) permettent de i/ confirmer l'uniformité des mesas obtenus (Fig.2.21(a)), ii/ confirmer la sélectivité de la croissance (Fig.2.21(b)), iii/ évaluer les morphologies des mesas et la rugosité des flancs (Fig.2.21(c) et (d)). Les bandes orientées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$ sont délimitées par deux faces de bas indice de type $\{011\}$ et des faces de haut indice que j'ai identifiées comme étant, de type $\{322\}$ et $\{133\}$ (Fig.2.21(e)). Le rapport de forme obtenu après 90 secondes de croissance est de 3. Les faces latérales $\{011\}$ sont parfaitement bien définies (Fig.2.21(a)), permettant d'avoir des flancs cristallins bien droits, ce qui est recherché pour des applications de type cristaux photoniques.

Afin d'obtenir des mesas plus hauts, nous avons modifié augmenté le temps de dépôt. A l'échelle mesoscopique et micrométrique, les morphologies obtenues dans la direction $[0\bar{1}1]$ sont délimitées par les faces latérales de type $\{011\}$. Une croissance latérale trop importante pourrait faire coalescer les bandes sur un réseau sub-micrométrique. A cet

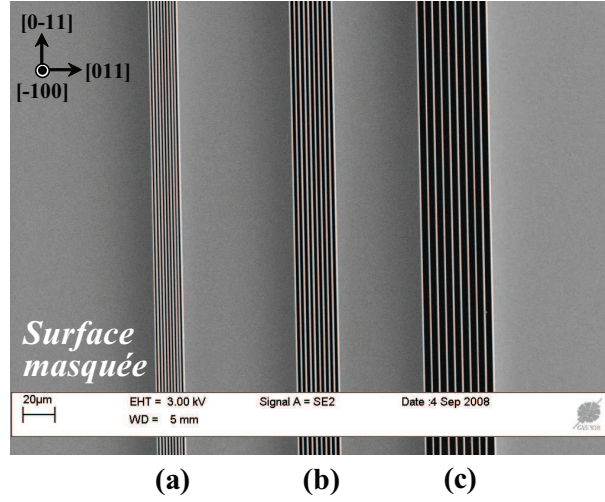


FIGURE 2.20 – Cliché MEB des séries de dix bandes de GaAs déposées sélectivement sur un substrat GaAs (100) sur des ouvertures orientées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$. $T=715^\circ\text{C}$, rapport $\text{III}/\text{V}=5$, sursaturation $\gamma = 6.22$, $[\text{HCl}_{\text{add}}]=9.84 \times 10^{-4} \text{ atm}$, et un temps de dépôt de 90 secondes. (a) série D31 ($w=300 \text{ nm}$, $L=2 \mu\text{m}$), (b) série D32 ($w=500 \text{ nm}$, $L=2 \mu\text{m}$), (c) série D33 ($w=500 \text{ nm}$, $L=3 \mu\text{m}$).

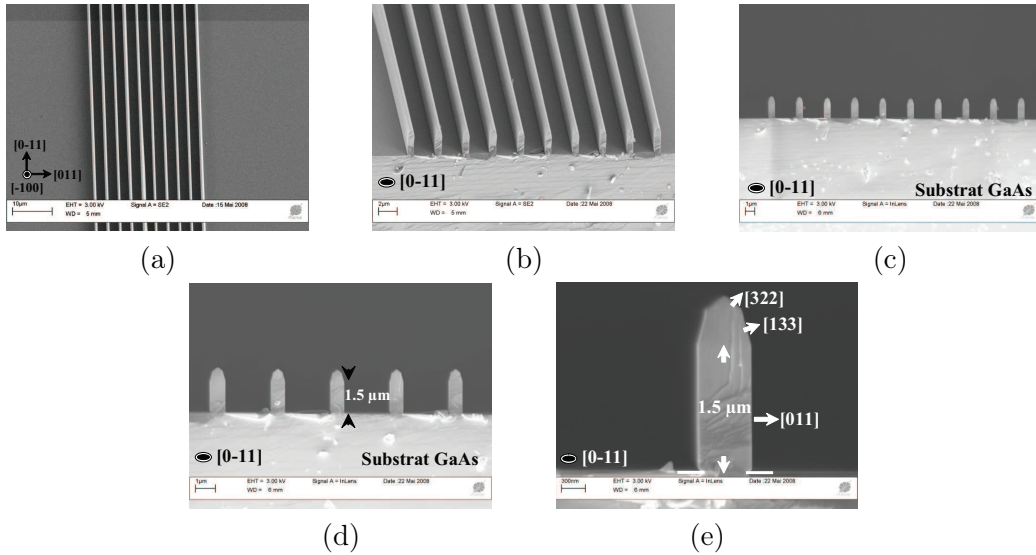


FIGURE 2.21 – Clichés MEB de la série de bandes D32 de la figure 2.20(b) : (a) vue de haut, (b) vue tiltée, (c), (d) et (e) vues en coupe. Le rapport de forme est supérieur à 2. $T=715^\circ\text{C}$, rapport $\text{III}/\text{V}=5$, sursaturation $\gamma = 6.22$, $[\text{HCl}_{\text{add}}]=9.84 \times 10^{-4} \text{ atm}$, et un temps de dépôt de 90 secondes.

effet, l'augmentation du temps de dépôt doit être dans une certaine limite, fixée par l'extension des faces latérales. Ainsi, le temps de dépôt t doit être inférieur à t_{limite}

correspondant au temps de dépôt permettant d'avoir une coalescence des bandes :

$$\text{Temps de dépôt (en min)} \ t < \frac{L - w}{2} \frac{60}{R_{\{011\}}} \quad (2.1)$$

avec L : période (en μm), w : ouverture (en μm), $R_{\{011\}}$: vitesse de croissance des faces de type $\{011\}$ (en $\mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$).

Pour calculer la valeur limite du temps de dépôt pour éviter la coalescence des bandes, le raisonnement doit être fait sur la série de bandes où la largeur du masque est la plus faible i.e, la série D32 ($w=500$ nm, $L=2$ μm). On se reporte dans un premier temps aux vitesses de croissance des différentes faces mesurées sur des substrats nus de faible indice. A partir de ces considérations, le temps de dépôt limite avant coalescence est estimé à 3 minutes et 30 secondes.

Nous avons tout d'abord testé un temps de dépôt de 3 minutes. Nous nous attendions à obtenir un réseau dense, voire une proche-coalescence. La figure 2.22 est le cliché MEB de la série D32 vue de haut après 3 minutes de dépôt. Les bandes GaAs sont uniformes, aucune coalescence n'a été observée à l'inverse de ce qui était attendu. Les extensions latérales correspondant au développement des faces de type $\{011\}$ sont faibles alors que leur vitesse de croissance mesurée dans les mêmes conditions de dépôt ($T=715$ °C, $\text{III/V}=5$ et $\gamma = 6.22$) sur un substrat nu $\{011\}$ est de $13 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$. La vitesse de croissance des faces $\{011\}$ a donc diminué. La largeur des bandes est de 500 nm et 700 nm pour les ouvertures de 300 nm et 500 nm respectivement. L'extension latérale des faces de type $\{011\}$ est de l'ordre de 100 nm de chaque côté des mesas en 3 minutes de croissance, alors qu'elle aurait dû être de l'ordre de 650 nm. La vitesse de croissance des faces de type $\{011\}$ a donc diminué d'un facteur 6 par rapport aux mesures effectuées à l'échelle mesoscopique et micrométrique pour être de l'ordre de $2 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ en 3 minutes de croissance. La hauteur des motifs dépasse 3 μm , résultant en des rapports de forme supérieurs à 4.

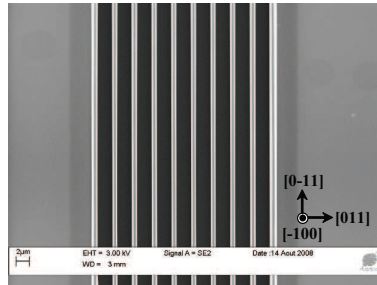


FIGURE 2.22 – Clichés MEB de la série de bandes D32 vue de haut après 3 minutes de croissance.

A partir de ces résultats, nous avons décidé d'effectuer des temps de process plus

importants, afin d'étudier le comportement des faces latérales de type $\{011\}$, et d'augmenter les rapports de forme des bandes. Les clichés MEB (Fig.2.23) présentent les résultats de la croissance sélective HVPE sur des ouvertures parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$ avec un temps de dépôt de 15 minutes. L'extension latérale des faces $\{011\}$ devrait être de $3\text{ }\mu\text{m}$ de chaque côté des mesas pour une vitesse de référence de $13\text{ }\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ des faces $\{011\}$. Le résultat montre que cette extension est légèrement supérieure à 100 nm , soit une diminution d'un facteur de l'ordre de 30 par rapport aux mesures effectuées sur les substrats nus. La vitesse de croissance des faces $\{011\}$ a donc diminué avec l'augmentation du temps de dépôt.

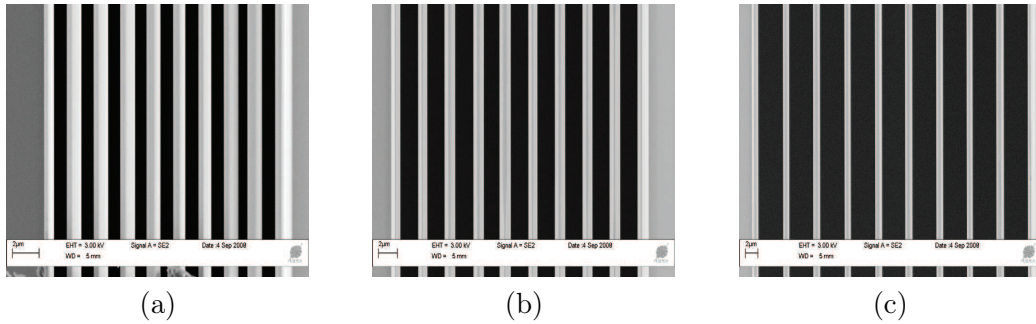


FIGURE 2.23 – Clichés MEB vue de haut de bandes GaAs déposées sélectivement sur des ouvertures (a) D31 ($w=300\text{ nm}$, $L=2\text{ }\mu\text{m}$), (b) D32 ($w=500\text{ nm}$, $L=2\text{ }\mu\text{m}$), (c) D33 ($w=500\text{ nm}$, $L=3\text{ }\mu\text{m}$). $T=715\text{ }^{\circ}\text{C}$, rapport $\text{III}/\text{V}=5$, sursaturation $\gamma=6.22$ et une temps de dépôt de 15 min.

L'observation MEB de mesas vus en coupe nécessite un clivage perpendiculaire par rapport à l'orientation des bandes. Les bandes étant parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$, j'ai effectué le clivage dans la direction $[011]$. A l'échelle mesoscopique et micrométrique, le clivage a été effectué sans difficulté. A l'échelle sub-micrométrique, il est difficile de cliver des mesas ayant des rapports de forme importants (Fig.2.24). En effet, après clivage, les bandes ont été en majorité détériorées et en particulier la série de bandes D31 (ouverture w de 300 nm) a été complètement cassée.

En 15 minutes de croissance, une morphologie en forme de « poutre » a été stabilisée. La largeur est de 780 nm sur une hauteur de $20\text{ }\mu\text{m}$ pour la série de bandes D32 (Fig.2.25). La vitesse de croissance de la face de type $\{011\}$ est de $0.5\text{ }\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$. Le rapport de forme est supérieur à 25. La morphologie est délimitée au sommet par un plateau (100) très réduit de l'ordre de 100 nm de largeur et deux faces $\{111\}_B$ (Fig.2.26). Les flancs $\{011\}$ sont parfaitement bien définis et bien droits sur plus de $20\text{ }\mu\text{m}$ de hauteur. Ce résultat est unique dans la littérature sur substrat III-V par l'approche bottom-up.

Le rapport de forme le plus important a été obtenu en un temps de dépôt de 20 minutes (Fig.2.27). La largeur des bandes n'est pas uniforme dû certainement au processus de gravure des ouvertures qui est difficile à maîtriser à cette l'échelle sub-micrométrique. Les ouvertures ne sont pas toujours uniformes et de même dimension. Généralement les

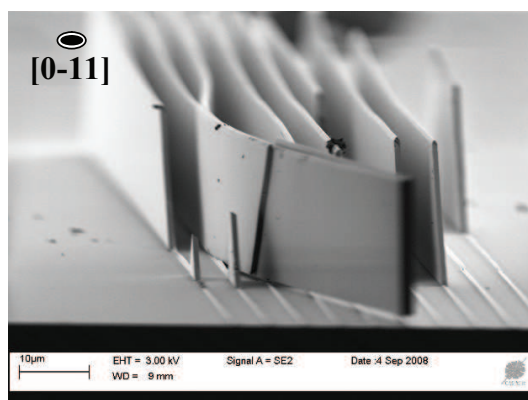


FIGURE 2.24 – Cliché MEB des mesas de la figure 2.23(a) après clivage.

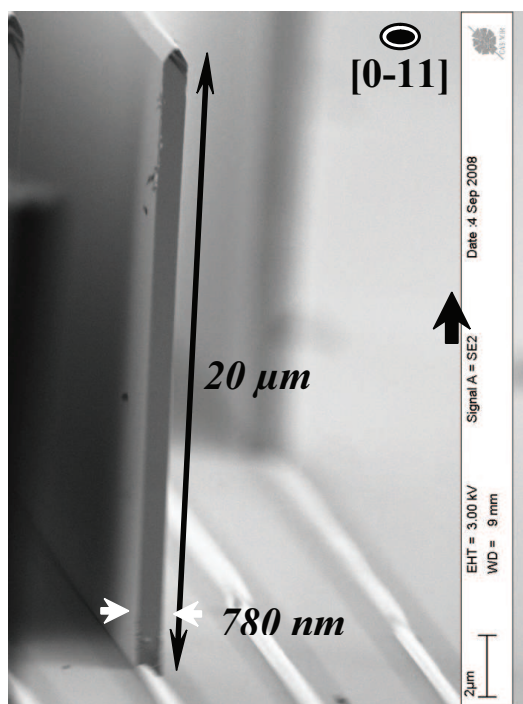


FIGURE 2.25 – Cliché MEB d'une bande de la série D33. Largeur de 781 nm et hauteur de 20 μm. Le rapport de forme est de 25. $T=715\text{ }^{\circ}\text{C}$, $III/V=5$, $\gamma = 6.22$ et $t=15\text{ min}$.

ouvertures irrégulières sont situées au bord de chaque série, et peuvent être plus large que prévu. Des coalescences peuvent ainsi subvenir sur quelques bandes de même série preuve que les ouvertures de départ n'étaient pas de la même dimension. Si on ne tient pas compte des ouvertures irrégulières, les bandes ont une largeur moyenne de 1 μm et une hauteur de 30 μm (Fig.2.28). Le rapport de forme est de 30. Aucune autre technique bottom-up à part la HVPE, ne peut générer des motifs ayant des rapports de

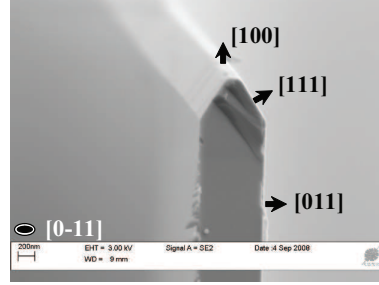


FIGURE 2.26 – Cliché MEB du sommet de la poutre de la figure 2.25. La poutre est délimitée par deux faces de type $\{011\}$, et deux faces de type $\{111\}_B$ et une face (100) au sommet.

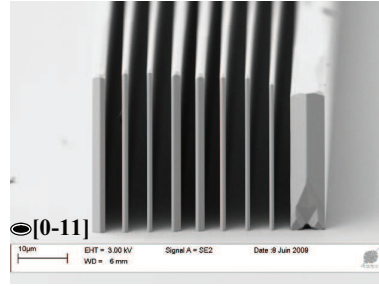


FIGURE 2.27 – Cliché MEB de la série de bandes D33. Les largeurs des bandes ne sont pas régulières et notamment celles qui sont sur les bords. Les ouvertures au départ n'étaient pas de la même dimension. $T=715^\circ\text{C}$, rapport $III/V=5$, sursaturation $\gamma=6.22$, $[HCl_{add}]=9.84 \times 10^{-4} \text{ atm}$, et un temps de dépôt de 20 min.

forme aussi importants. Ces rapports de forme n'ont été réalisés que par la démarche top-down (Fig.2.16 [21] et Fig.2.17 [28]).

2.5.2.2 Discussion

Les mesas sont orientées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$ et délimitées par les faces latérales de type $\{011\}$ et la face (100) au sommet. L'anisotropie des vitesses de croissance de ces deux faces détermine le rapport de forme final des morphologies obtenues. Dans les conditions expérimentales testées les vitesses de croissance mesurées sur substrats nus, des faces (100) ($R(100)_{\text{substrat nu}}$) et des faces de type $\{011\}$ ($R\{011\}_{\text{substrat nu}}$) sont de $36 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ et $13 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ respectivement (Fig.2.29), permettant d'obtenir une anisotropie de l'ordre de 3 à l'échelle mesoscopique et micrométrique (Fig.2.30). A l'échelle sub-micrométrique les vitesses de croissance mesurées sur les mesas, de la face (100) ($R(100)_{\text{mesa}}$) et des faces de type $\{011\}$ ($R\{011\}_{\text{mesa}}$) ne sont pas constantes et varient en fonction du temps de dépôt (Fig.2.29). $R(100)_{\text{mesa}}$ est de l'ordre de $80 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ en début de croissance et $R\{011\}_{\text{mesa}}$ est très faible et de l'ordre de $2 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$.

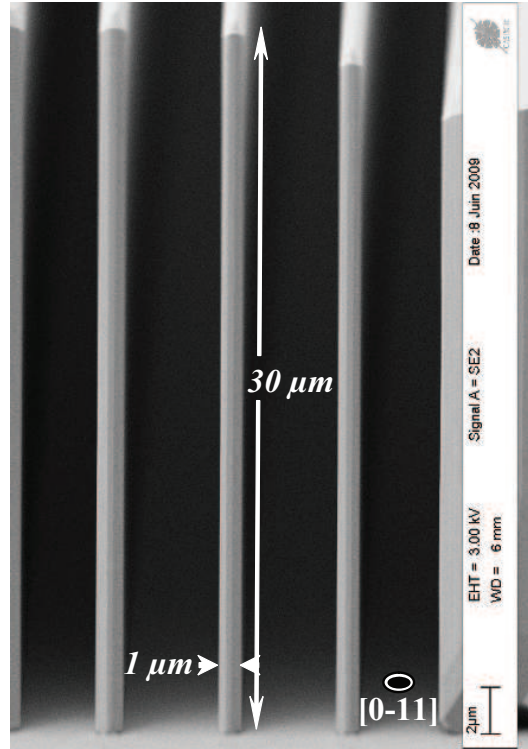


FIGURE 2.28 – Cliché MEB de bandes de la série D33 de $1\ \mu\text{m}$ de largeur et de $30\ \mu\text{m}$ de hauteur. Le rapport de forme est de 30. $T=715\ ^\circ\text{C}$, $III/V=5$, $\gamma = 6.22$ et $t=20\ \text{min}$.

En augmentant le temps de dépôt, $R(100)_{\text{mesa}}$ reste relativement constante alors que $R\{011\}_{\text{mesa}}$ continue légèrement à diminuer pour se stabiliser entre $0.6\ \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ et $0.8\ \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ aux alentours de 15 minutes de croissance. Avec une incertitude de mesure de $\pm 0.5\ \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$, on peut dire que $R\{011\}_{\text{mesa}}$ est quasi nulle. Au delà de 15 minutes de croissance, $R(100)_{\text{mesa}}$ augmente fortement pour atteindre à 20 minutes de dépôt une vitesse de croissance de $90\ \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$. L'anisotropie de croissance à l'échelle sub-micrométrique entre la face (100) et les faces {011} est ainsi de l'ordre de 10 à 20 pour des temps de croissance courts et atteint des valeurs de 90 à 110 pour des temps de dépôt supérieurs à 15 minutes (Fig.2.30). L'anisotropie de croissance a été accentuée d'un facteur supérieur à 30 par rapport à celle de l'échelle micrométrique, et elle nous a permis de façonner des mesas d'un rapport de forme de 25 à 30.

La croissance sélective par HVPE à l'échelle sub-micrométrique est toujours limitée par les cinétiques de surface. A cette échelle, la diffusion des ad-espèces en surface joue un rôle plus important que celui aux échelles mésoscopiques et micrométriques où les aires des faces exposées sont toujours supérieures aux longueurs de diffusion surfacique des ad-espèces. A l'échelle nanométrique, les dimensions 2D des faces sont de l'ordre des longueurs de diffusion des ad-espèces en surface. La distribution des ad-espèces sur chacune des faces en est donc modifiée. On attribue dans une première approche, ces

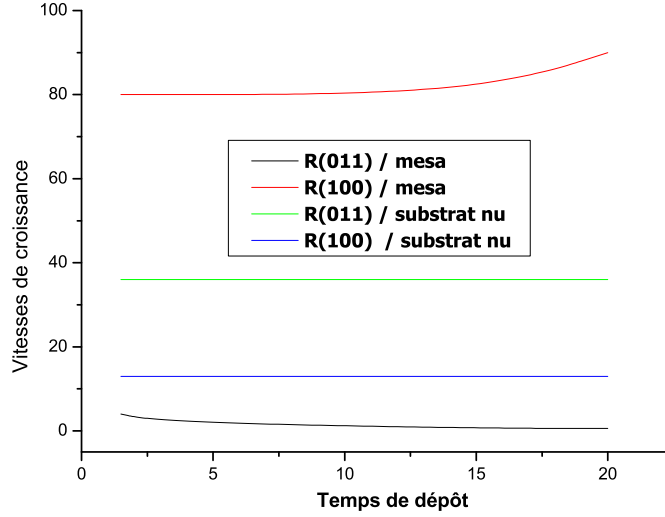


FIGURE 2.29 – Courbes de variation des vitesses de croissance des faces (100) et des faces de type $\{011\}$ sur des substrats nus et sur les mesas sub-micrométriques. Ces vitesses de croissance sont mesurées dans des conditions expérimentales : $T=715\text{ }^{\circ}\text{C}$, $III/V=5$ et $\gamma = 6.22$.

anisotropies de vitesses de croissances à l'échelle sub-micrométrique à des courants de diffusion entre faces et des diffusions inter-faciales qui viennent modifier la hiérarchie des vitesses de croissance établies à l'échelle micrométrique. A savoir : les faces de haut indice ne disparaissent pas forcément rapidement à l'échelle sub-micrométrique. Dans notre cas, la face (100) disparaît en faveur des faces de haut indice de type $\{322\}$ et $\{133\}$ pour les bandes orientées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$.

Les extensions latérales ne varient que très légèrement en fonction du temps entre 90 secondes et 20 minutes de croissance. La vitesse de croissance des faces latérales $\{011\}$ diminue fortement avec l'augmentation de l'aire (110) . Elle varie de $2\text{ }\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ à une valeur qui lui est légèrement inférieure. A l'échelle sub-micrométrique, la quantité de matière première devient insuffisante devant l'augmentation de l'aire des faces $\{011\}$ (à sursaturation de phase vapeur constante). Ainsi, les constructions de Wulff à partir des vitesses de croissance mesurées sur des substrats pleine plaque (100) et $\{011\}$ ne peuvent plus être effectives. Les constructions de Wulff ne sont possibles que lorsque les aires des faces (100) et $\{011\}$ sont mesoscopiques et se développent avec le même ordre de grandeur. Si les aires développées sont très différentes, l'effet de consommation de matière première devient important. Cela ne signifie pas que le régime de croissance par HVPE n'est plus limité par les cinétiques de surface à l'échelle sub-micrométrique, mais plutôt que le flux net d'adsorption des précurseurs de croissance « nourrisier » est faible par rapport à la dimension de la surface $\{011\}$ (à nourrir) en attente d'ad-espèces

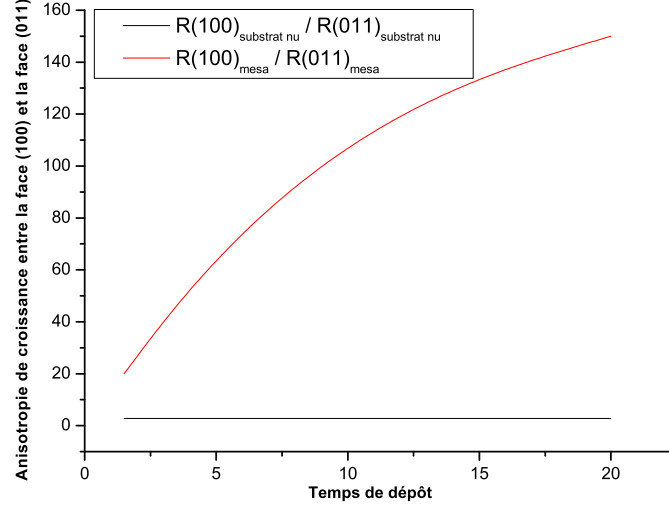


FIGURE 2.30 – Courbes de variation de l'anisotropie de croissance entre la face (100) et les faces {011}. $R(100)_{\text{substrat nu}}$ et $R\{011\}_{\text{substrat nu}}$ représentent respectivement les vitesses de croissance des faces (100) et des faces {011} mesurées sur des substrats nus. $R(100)_{\text{mesa}}$ et $R\{011\}_{\text{mesa}}$ représentent respectivement les vitesses de croissance des faces (100) et des faces {011} mesurées sur mesa à l'échelle sub-micrométrique. Les vitesses de croissance sont mesurées dans des conditions expérimentales : $T=715^\circ\text{C}$, $III/V=5$ et $\gamma = 6.22$.

de croissance.

Revenons sur les résultats de Lee et al. [30] publiés en 2005. Des grating lines de GaAs, réguliers et uniformes, ont été réalisés par MBE (Fig.2.31(a)). Les ouvertures (largeur 300 nm et période 1.25 μm) sont réalisées dans un masque SiO_2 et alignées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$. Le dépôt a eu lieu à une température de 595 à 600°C avec une vitesse de croissance de 0.03 monocouches $\times s^{-1}$. Des rapports de forme de 3.4 (2.8 μm de hauteur et 820 nm de largeur) (Fig.2.31(b)) ont été obtenus avec des temps de process dépassant tout entendement (plusieurs dizaines d'heures de croissance). On comprend que la MBE ne sera pas l'outil de façonnage bottom-up d'objets à haut rapport de forme.

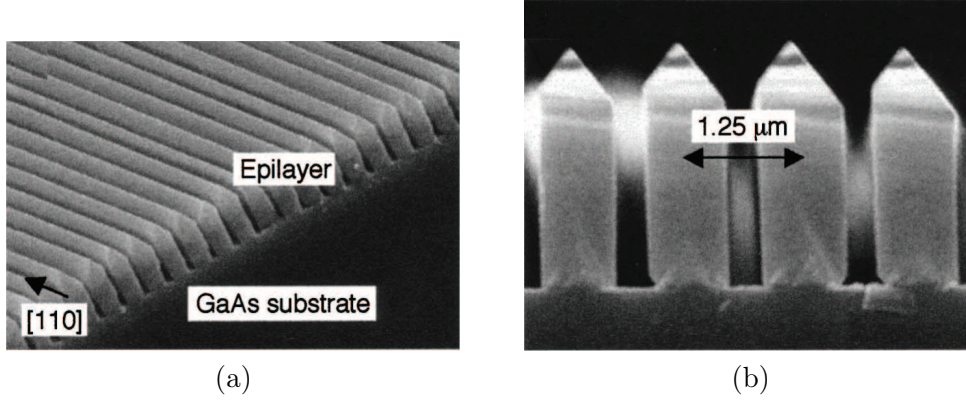


FIGURE 2.31 – Clichés MEB de réseaux de lignes de $1.25\ \mu\text{m}$ de période déposées sélectivement sur un substrat SiO_2/GaAs (100). (a) Vue tiltée. (b) Vue en coupe. Les bandes sont de $2\ \mu\text{m}$ de hauteur et $820\ \text{nm}$ de largeur. Rapport de forme de 3.4. $T=595$ à $600\ ^\circ\text{C}$ et la vitesse de croissance est de $0.03\ \text{monocouches}\times\text{s}^{-1}$.

2.6 Bilan

La croissance sélective de réseaux de bandes par HVPE a été démontrée sur des surfaces de 1 à 3 pouces, avec une parfaite sélectivité et une uniformité sur toute la longueur des motifs réalisés (plus de 3 mm de longueur). En quelques minutes de croissance, des bandes à morphologie contrôlée bien définies sur le plan cristallin ont été générées avec des rapports de forme inégalés dans la littérature par l'approche bottom-up. Ces rapports de forme sont la conséquence immédiate de la forte anisotropie de croissance entre la face (100) et les faces latérales $\{011\}$. La croissance sélective par HVPE a été validée à l'échelle mesoscopique, puis transposée à l'échelle micrométrique. A ces échelles, aucune différence significative n'a été observée entre les vitesses de croissance des faces (100), (011), $\{111\}_A$ et $\{111\}_B$ mesurées sur substrats nus et sur substrats masqués. Aucun effet n'a été observé quant à la dépendance des morphologies et aux vitesses de croissance obtenues en fonction du rapport aire découverte/aire masquée, confirmant que l'adsorption d'espèces sur les parties masquées des substrats est négligeable dans un environnement HVPE. Les morphologies de croissance sélective résultent simplement d'un jeu de constructions géométriques à partir des vecteurs de vitesse de croissance mesurés sur des substrats de faible indice. Elles ne sont possibles que lorsque les aires des faces (100) et $\{011\}$ sont mesoscopiques ou micrométriques et se développent avec le même ordre de grandeur.

A l'échelle sub-micrométrique, nous avons généré des morphologies présentant des rapports de forme de 30 en un temps de dépôt de 20 minutes. A cette échelle, la diffusion des ad-espèces en surface joue un rôle plus important que celui aux échelles mesoscopiques et micrométriques. La vitesse de croissance des faces latérales $\{011\}$ diminue fortement avec l'augmentation de l'aire de la surface (011). La quantité de matière première devient insuffisante devant l'augmentation de l'aire des faces $\{011\}$ (à sursaturation).

turation de phase vapeur constante). L'anisotropie de croissance entre la face (100) et les faces {011} a augmenté par rapport aux mesures des vitesses de croissance sur des substrats pleine plaque. Seule la HVPE apparaît capable de relever le défi de réalisation de structures périodiques à haut rapport de forme (supérieurs à 20) en des temps de process raisonnables (quelques minutes), à condition de maîtriser la structuration de la surface des substrats avant croissance. La HVPE reste donc liée aux performances des techniques de masquage et de gravure des films diélectriques top-down. Au chapitre suivant, nous décrivons la croissance sélective de GaAs sur des ouvertures circulaires pour le façonnage de pointes destinées à l'injection de spin.

Bibliographie

- [1] **E. Yablonovitch** - Physical Review Letters 1987, vol. 58, pp. 2059.
- [2] **S. John** - Physical Review Letters 1987, vol. 58, pp. 2486.
- [3] **Y. Merle** - Thèse d'université, université Limoges.
- [4] [http : //www.ens – lyon.fr/DMS/magistere/projets_biblio/2001.html](http://www.ens-lyon.fr/DMS/magistere/projets_biblio/2001.html).
- [5] **J. Park ; P. A. Barnes ; C. C. Tin ; A. A. Allerman** - Journal of Crystal Growth 1998, Vol. 187, pp. 185.
- [6] **D. W. Shaw** - Journal of Crystal Growth 1979, Vol. 47, pp. 509.
- [7] **N. Nordell, J. Borglind ; G. Landgren** - Journal of Crystal Growth 1992, Vol. 125, pp. 597.
- [8] **L. K. Seidel-Salinas ; S. H. Jones ; J. M. Duva** - Journal of Crystal Growth 1992, Vol. 123, pp. 575.
- [9] **J. Motohisa ; J. Noborisaka ; J. Takeda ; M. Inari ; T. Fukui**- Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 272, pp. 180.
- [10] **K. Tomioka ; J. Motohisa ; S. Hara ; T. Fukui**- Nano Letters 2008, Vol. 8, pp. 3475.
- [11] **S. F. Fang ; K. Adomi ; S. Iyer ; H. Morkoç ; H. Zabel** - Journal of Applied Physics 1990, vol. 68, R31.
- [12] **J. Napierala** - Epitaxie sélective de GaAs/GaAs et dépôts de couches GaAs à faible taux de défauts sur Si par épitaxie sélective confinée HVPE, PHD thesis, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2002
- [13] **Y. Sun ; E. Rodriguez Messmer ; D. Soderstrom et al.** - Proceeding IPRM 2000.
- [14] **O. Parillaud ; E. Gil-Lafon ; B. Gerard ; P. Etienne ; D. Pribat** - Applied Physics Letters 1996, Vol. 68, pp. 2654.
- [15] **T. Tsuchiya ; J. Shimizu ; M. Shirai ; M. Aoki** - Journal of Crystal Growth 2005, Vol. 276, pp. 439.
- [16] **F. Olsson ; T. Zhu ; G. Mion ; S. Lourdudoss** - Journal of Crystal Growth 2006, Vol. 289, pp. 24.
- [17] **L. Hollan ; J. P. Allais ; J. C. Brice** - Current topics in Materials Science 1980, Vol. 5, E. Kaldis Ed. Chapitre 1.

- [18] **L. Hollan ; J. M. Durand ; R. Cadoret** - Journal of The Electrochemical Society 1977, Vol. 124, pp. 135.
- [19] **D. M. Holmes ; E. S. Tok ; J. L. Sudijono et al.** - Journal of Crystal Growth 1998, Vol. 192, pp. 33.
- [20] **D. L. Kendall** - Annual Review of Materials Science 1979, Vol. 9, pp. 373.
- [21] **V. A. Tolmachev ; L. S. Granitsyna ; E. N. Vlasova ; B. Z. Volchek ; A. V. Nashchekin ; A. D. Remenyuk ; E. V. Astrova** - Semiconductors 2002, Vol. 36, No. 8, pp. 932.
- [22] **K. Asakawa ; T. Yoshikawa ; S. Kohmoto ; Y. Nambu ; Y. Sugimoto** - Journal of Applied Physics 1998, Vol. 37, pp. 373.
- [23] **T.D. Happ ; A. Markard ; M. Kamp ; A. Forchel ; S. Anand, J.-L. Gentner ; N. Bouadma** - J. Vac. Sci. Technol 2001, B 19 (6), pp. 2775.
- [24] **A. Xing, M. Davanco, D.J. Blumenthal, E. Hu** - J. Vac. Sci. Technol, 2004, B 22 (1), pp. 70.
- [25] **C.C. Cheng ; A. Scherer** - J. Vac. Sci. Technol 1995, B 13 (6), pp. 2696.
- [26] **M. Mulot ; S. Anand ; R. Ferrini ; B. Wild ; R. Houdre ; J. Moosburger ; A. Forchel** - J. Vac. Sci. Technol 2004, B 22 (2), pp. 707.
- [27] **F. Pommereau ; L. Legouezigou ; S. Hubert ; S. Sainson ; J. P. Chandouineau ; S. Fabre ; G. H. Duan ; B. Lombardet ; R. Ferrini ; R. Houdre** - Journal of Applied Physics 2004, Vol. 95 (5) ; pp. 2242.
- [28] **N. Ikeda ; Y. Sugimoto ; Y. Watanabe ; N. Ozaki ; Y. Takata ; Y. Tanaka ; K. Inoue ; K. Asakawa** - Optics Communications 2007, Vol. 275, pp. 257.
- [29] **E. Rodriguez Messmer ; T. Lindström ; S. Lourdudoss** - Journal of Crystal Growth 2000, Vol. 210, pp. 600.
- [30] **S. C. Lee ; L. R. Dawson ; S. R. J. Brueck** - Applied Physics Letters 2005, Vol. 87, pp. 071110.
- [31] **E. Gil-Lafon ; A. Trassoudaine ; D. Castelluci ; A. Pimpinelli ; R. Cadoret ; B. Gérard** - Journal of Crystal Growth 2001, Vol. 222, pp. 482.
- [32] **E. Gil-Lafon ; J. Napierala ; D. Castelluci ; A. Pimpinelli ; R. Saoudi ; O. Parriaux ; A. Muravaud ; C. Darraud** - Proceeding MRS Fall 2003 symposium Z.
- [33] **S. Y. Chou ; Q. Xia** - Nature Nanotechnology 2008 ; Vol. 3, pp. 295.

Chapitre 3

Façonnage de pointes GaAs pour l'injection d'électrons polarisés de spin

3.1 Introduction

La possibilité de réaliser l'injection locale d'électrons polarisés de spin ouvre des perspectives d'applications dans divers domaines :

- spintronique et calcul quantique : injection dans des points quantiques individuels ;
- imagerie magnétique à l'échelle du nanomètre sur une grande variété de matériaux comprenant par exemple des oxydes magnétiques et les systèmes biologiques,
- stockage de données : nouveaux procédés de stockage très haute densité basé sur le spin de l'électron.

Par rapport aux composants actuellement réalisés, l'injection locale, permet d'introduire une barrière tunnel ajustable, qui constitue un paramètre clé pour les études fondamentales et appliquées.

Jusqu'à présent, l'injection locale de spin a été démontrée à travers des injecteurs métalliques magnétiques, dans un microscope à effet tunnel sous vide (STM : Scanning Tunnelling Microscopes). Un intérêt grandissant en la technique a poussé plusieurs groupes à des tentatives de réalisation de systèmes avec une pointe polarisée de spin (SPSTM : Spin Polarized STM) [1]. Cependant, l'utilisation d'injecteurs magnétiques se heurte à plusieurs limitations fondamentales :

- la difficulté du changement rapide de la polarisation de spin de la pointe,
- une interaction magnétique pointe/substrat importante, pouvant modifier les propriétés magnétiques de la surface,
- la difficulté d'avoir un accès simultané aux informations topographiques et magnétiques de la surface,
- l'impossibilité de fonctionner dans un environnement à l'air ambiant, à cause de l'oxydation de la surface de la pointe ferromagnétique.

Des solutions partielles ont été proposées [2], mais une solution générale palliant les quatre limitations devait être développée.

Il a été démontré, il y a plus de vingt ans que les injecteurs de spin à base de pointes GaAs sous une excitation laser polarisée circulairement, génèrent des électrons polarisés de spin et présentent deux avantages majeurs par rapport aux injecteurs magnétiques :

- l'interaction magnétique entre la pointe et le substrat est négligeable,
- le contrôle optique du spin des électrons injectés, ce qui dans les conditions d'imagerie tunnel, donne accès indépendamment aux informations topographiques et magnétiques de la surface.

Des efforts expérimentaux ont été fournis pour la réalisation d'injecteurs de spin à base de GaAs [3], cependant l'injection de spin n'a pas été obtenue de manière évidente. Les courants tunnels dépendants du spin sont généralement accompagnés de signaux parasites importants. Des effets ressemblant à l'injection dépendant du spin ont même été obtenus sur des surfaces non magnétiques avec des amplitudes équivalentes à celles obtenues sur des surfaces magnétiques. En conséquence, malgré les avantages des inje-

teurs de spin à base de GaAs, l'injection locale de spin est toujours confiée à des pointes métalliques magnétiques.

Dans le cadre du contrat ANR Blanc d'acronyme « SPINJECT », nous avons proposé la réalisation d'injecteurs locaux de spin à base de pointes semiconductrices GaAs sous excitation lumineuse. Le projet « SPINJECT » implique quatre partenaires, responsables respectivement de la fabrication des pointes GaAs (l'équipe HVPE du LASMEA, Clermont Ferrand), de la fabrication du cantilever (THALES R&T), de la passivation chimique de la pointe (Institut Ioffe de Saint Petersburg), et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique (PMC), coordinateur et responsable de la mise au point de l'expérience SPSTM et où seront réalisées les mesures de l'injection de spin à partir d'une pointe située au bout d'un cantilever de type AFM. Cette pointe sera excitée par la face arrière transparente de celui-ci. Pour optimiser le transport de spin dans la pointe, ainsi que le taux de polarisation de spin des électrons, nous avons choisi une pointe GaAs dopée p^+ .

Dans ce chapitre, nous commencerons par une description succincte de la géométrie de l'injecteur de spin, avec une excitation depuis la face arrière de la pointe. Nous dresserons, par la suite, un état de l'art des procédés de fabrication des pointes à travers les deux approches top-down et bottom-up. Nous exposerons l'étude de la croissance sélective de pointes GaAs/GaAs (100) par HVPE réalisée au LASMEA dans le réacteur de configuration 1 pouce, puis le réacteur 3 pouces. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous exposerons le principe général du pompage optique dans le GaAs, et nous décrirons les investigations optiques menées par le PMC pour la détermination du taux de polarisation de la lumière et de la concentration des électrons polarisés de spin au sommet de la pointe.

3.2 La géométrie de l'injecteur de spin

Un design approprié de l'injecteur doit permettre l'observation des effets tunnel dépendant du spin. Dans les premières investigations, le pompage optique était incident au sommet de la pointe [3]. En conséquence, le champ optique n'était pas atténué à la surface arrière de la pointe, et il était possible que l'apex soit illuminé simultanément depuis différentes directions. Cependant, comme l'orientation du spin du photo-courant dépend sensiblement de l'angle d'incidence du pompage optique, il était difficile de déterminer quelle serait la polarisation de spin globale des photo-électrons. De plus, la réflexion spéculaire de la lumière est dépendante de la polarisation, et une inversion de l'hélicité de la lumière incidente ne garantit pas la production de population de photo-courants avec un spin anti-parallèle.

Pour éliminer ces effets, le PMC a choisi la géométrie d'excitation de la figure 3.1. La pointe est éclairée depuis la face arrière, et implique une séparation de la zone de création du photo-courant (épaisseur de l'ordre de la profondeur d'absorption de la

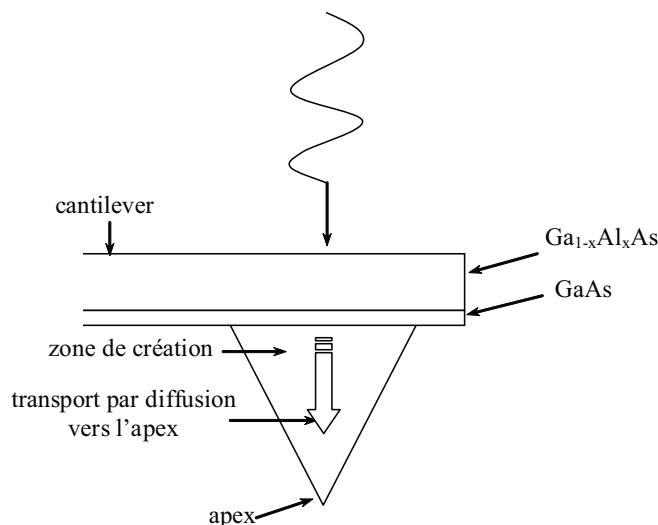


FIGURE 3.1 – Schéma du cantilever et de la géométrie de la source laser.

lumière $1/\alpha \approx 1 \mu\text{m}$ à une longueur d'onde $\lambda = 780 \text{ nm}$ dans le GaAs) de la zone de transport et de diffusion vers l'apex. Ce type d'injecteur permet le contrôle des conditions de l'excitation laser :

- comme la lumière est quasi-normale sur la surface arrière de la pointe, la transmission de la lumière à travers la surface ne dépend pas de la polarisation circulaire de la lumière,
- la hauteur de la pointe peut être choisie de manière à ce que la lumière soit complètement absorbée avant d'atteindre l'apex,
- aucune couche magnétique n'est présente entre la source de lumière et la surface arrière de la pointe.

Cette géométrie est celle utilisée pour l'AFM classique, où les pointes GaAs se situent sur des cantilevers transparents.

La morphologie de la pointe est choisie de manière à avoir une polarisation et une concentration de photo-porteurs significatives au sommet de la pointe. Ces conditions sont obtenues pour des pointes GaAs dopées p^+ d'une hauteur de l'ordre de $3 \mu\text{m}$, dans lesquelles la longueur de diffusion des électrons et la longueur de diffusion du spin de l'électron sont de l'ordre de 3 à $5 \mu\text{m}$ [4].

Dans le cadre du contrat « SPINJECT », l'équipe HVPE du LASMEA était chargée du façonnage de ces pointes GaAs dopées Zn. Cette étude a été réalisée par croissance sélective HVPE sur des substrats GaAs (100) contenant des ouvertures périodiques circulaires.

Avant d'aborder la faisabilité de pointes GaAs par HVPE, j'ai effectué un état de l'art regroupant les principaux résultats pour le silicium et les semiconducteurs III-V en

fonction de l'approche utilisée (top-down ou bottom-up, décrites au chapitre 2). Cette recherche bibliographique a été fructueuse, elle m'a permis de situer nos résultats en terme de morphologie des pointes, temps de process, reproductibilité et uniformité.

3.3 Etat de l'art

3.3.1 Façonnage de pointes par la démarche descendante (Top-down)

Peu de résultats ont été publiés jusqu'à présent concernant le façonnage de pointes à base de semiconducteurs III-V. Une grande partie des investigations dans ce domaine concerne essentiellement le matériau Si. La procédure de gravure peut être très différente en fonction du matériau composant la pointe. Nous mettrons en évidence les particularités et les difficultés de la démarche top-down en fonction du matériau gravé.

3.3.1.1 Façonnage de pointes en Si

Les pointes en Si sont généralement synthétisées de la manière suivante : à partir d'un substrat Si (100), une oxydation du Si est effectuée en surface afin d'obtenir une couche de SiO₂ dont l'épaisseur peut varier de 1000 [5] à 7200 Å [6]. L'oxydation est obtenue au delà de trois heures de procédure. D'autres études [7] ont montré qu'une couche de carbone hydrogéné amorphe a-C :H utilisée comme masque peut être plus efficace. Elle permet d'augmenter la sélectivité d'un facteur 2 sous une gravure SF₆ pure.

Au dessus du masque, une couche de résine est gravée par photolithographie pour réaliser le motif qui sera ensuite imprimé sur le masque protecteur. Le report du motif sur le masque est effectué soit par gravure réactive ionique RIE par des mélanges à base de CHF₃/C₂F₆ [5], CHF₃/Ar [10] ou CF₄ [8] pour des vitesses allant jusqu'à 0.018 $\mu\text{m} \times \text{min}^{-1}$, soit par acide hydrofluhydrique [9]. La gravure du masque est critique pour la suite de la procédure puisqu'elle détermine le rayon de courbure et le rapport de forme de la pointe.

Le façonnage de la pointe est ensuite réalisé en deux étapes :

- une gravure anisotrope favorisant la vitesse de gravure verticale par rapport à la vitesse de gravure latérale pour l'obtention d'un haut rapport de forme (hauteur/-largeur),
- une gravure isotrope permettant un lissage et un affinement de la pointe au niveau du sommet.

La gravure anisotrope est généralement effectuée en quelques secondes par RIE avec un mélange à base de SF₆/O₂ pour obtenir une pointe conique [5]. Durant cette procédure, la surface du Si est passivée par la formation d'une couche de fluor de Si oxydé SiOF [14], provoquant ainsi une gravure plus profonde (anisotropie de 0.87) [7]. Un

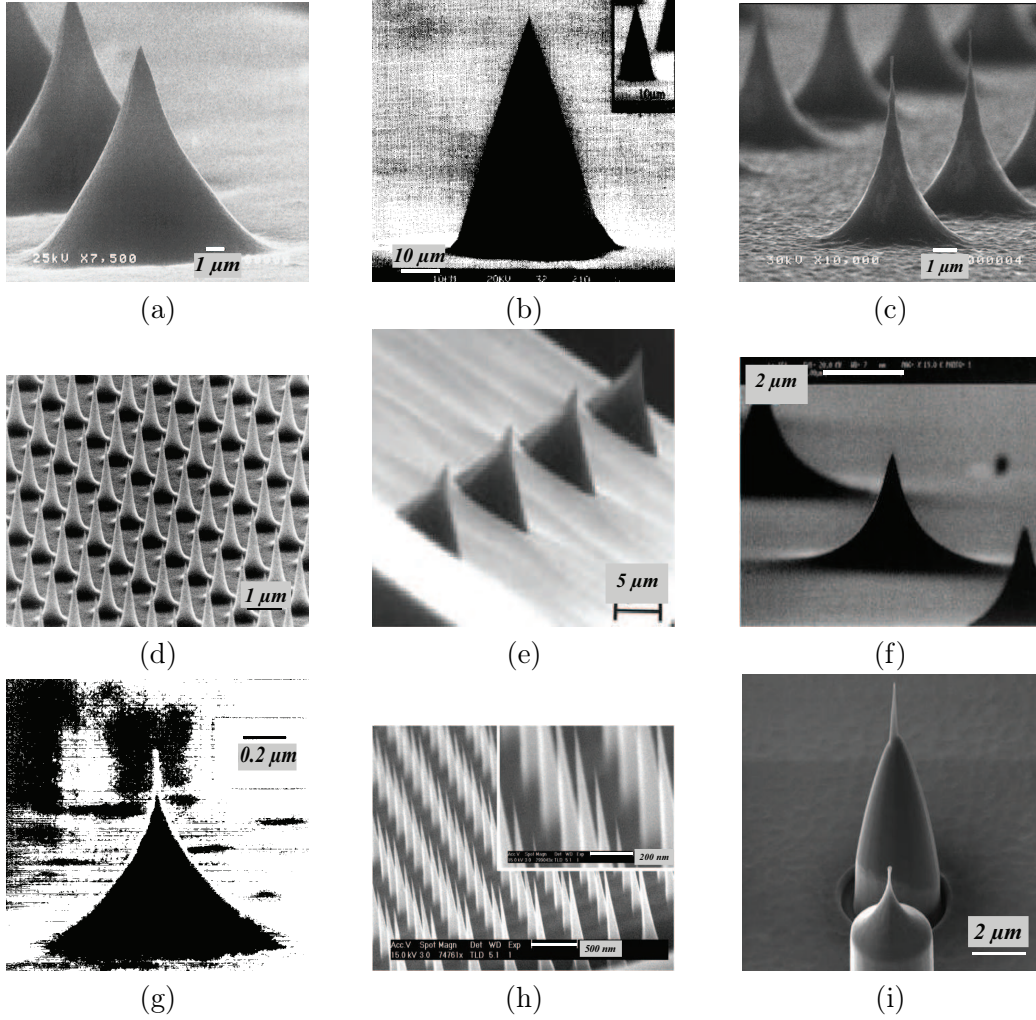


FIGURE 3.2 – Images MEB de pointes de Si. D'après (a) [8], (b) [9], (c) [7], (d) [10], (e) [6], (f) [11], (g) [5], (h) [12], (i) [13].

mélange $\text{SF}_6/\text{CCl}_2\text{F}_2$ [15, 16] ou un bain de KOH à une température de 70 à 80°C [6] constituent également une alternative. Les pointes obtenues sont d'une hauteur de 11 à 14 μm correspondant à des rapports de forme de 0.7 à 0.9 respectivement (Fig.3.2(a)) [8]. L'uniformité de gravure est difficile à obtenir par une gravure au KOH, et une variation de la hauteur de la pointe en fonction de sa position sur la surface du substrat est observée [9]. La figure 3.2(b) montre une pointe réalisée dans ces conditions, ayant 15 μm de hauteur avec une périodicité de 58 μm et un rayon de courbure inférieur à 30 nm.

Ces gravures anisotropes sont suivies par des gravures isotropes :

- RIE à base de SF_6 (figures 3.2(c),(d)), [7, 10] et les pointes obtenues sont de 2 μm de hauteur et 2 μm de période,

- à l'acide fluorhydrique nitrique [8, 6]. Les pointes sont de 10 à 15 μm de hauteur avec un rapport de forme de 1.2 (Fig.3.2(e)) pour des temps de gravure de 15 à 30 minutes [6].

Des cycles d'oxydation et de nettoyage HF d'une durée de l'ordre de 4 heures sont nécessaires [7, 6] pour l'obtention d'un rayon de courbure de quelques nanomètres (Fig.3.2(g),(h)), [5, 10].

La procédure de fabrication des pointes en SiC est similaire à celle de la fabrication des pointes en Si. Une couche de nickel est utilisée comme masque. Les pointes en SiC sont de 1 à 4 μm de hauteur avec un rayon de courbure inférieur à 10 nm (Fig.3.2(h)), [12].

Villanueva et al. [13] ont proposé de réaliser par gravure ionique réactive (FIB : Focused Ion Beam) des pointes d'une nouvelle géométrie en forme de roquettes (rockets-tips) avec un haut rapport de forme, une hauteur de 2.5 μm et un rayon de courbure de 5 nm. La pointe est située au sommet d'une poutre en Si en forme de roquette (Fig.3.2(i)). La procédure consiste à débiter par une gravure isotrope à l'inverse des autres méthodes suivie par une gravure anisotrope 1 :2 avec une vitesse de gravure verticale de 3 $\mu\text{m}\times\text{min}^{-1}$ et une vitesse de gravure horizontale de 1.5 $\mu\text{m}\times\text{min}^{-1}$.

La première remarque que j'ai pu tirer de ces premiers résultats de façonnage de pointes Si et SiC par top-down, est qu'il est difficile d'avoir accès de manière précise aux temps de gravure. Le contrôle des morphologies et du rapport de forme des objets fabriqués par lithographie, nécessite une vitesse de gravure relativement faible et par conséquent un temps de process qui peut être long.

Bien que les pointes en Si soient les plus utilisées, les semiconducteurs III-V en général, et le matériau GaAs en particulier, ont été introduits il y a maintenant quelques années pour la fabrication de pointes pour la microscopie à champ proche.

3.3.1.2 Façonnage de pointes à base de semiconducteurs III-V

Deux résultats majeurs ont été publiés dans ce cadre par Heisig et al. [17] et Khal-fallah et al. [18]. Des pointes avec un rapport de forme de 4 ont été fabriquées avec des vitesses de gravure de l'ordre de 10 $\mu\text{m}\times\text{min}^{-1}$, dépendantes des mélanges utilisés [17]. Les surfaces sont très lisses et le rayon de courbure des pointes est inférieur à 50 nm.

D'autres pointes GaAlAs/GaAs délimitées par quatre faces de type $\{110\}$ ont été façonnées pour la microscopie optique à champ proche (Fig.3.4) [19]. Ces pointes ont été obtenues par gravure avec un mélange à base de $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ à travers un masque en résine constitué d'ouvertures de 30 μm de diamètre et 300 μm de période. L'augmentation du H_3PO_4 augmente la vitesse de gravure mais s'accompagne d'une rugosité de surface et d'une dégradation de la forme conique de la pointe. La durée de la gravure est de l'ordre de 3 heures. La hauteur est de 8 à 9 μm alors que la profondeur totale de gravure est de 20 μm . La largeur de la base est de 7.7 μm et le rayon de

courbure est inférieur à 100 nm.

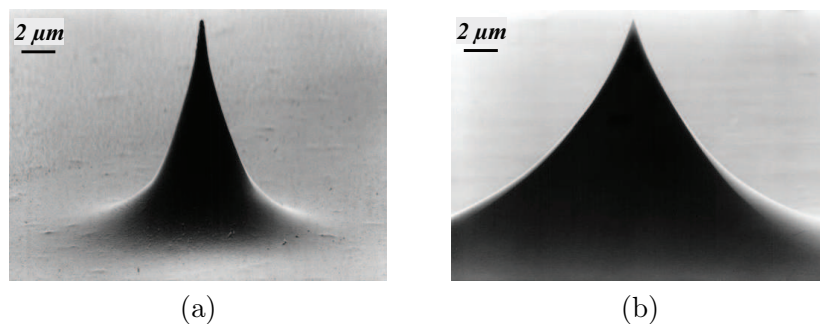


FIGURE 3.3 – Clichés MEB de pointes GaAs façonnées par gravure : **(a)** anisotrope à base $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ sur GaAs (100), **(b)** anisotrope à base de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ sur GaAs (111). D'après [17].

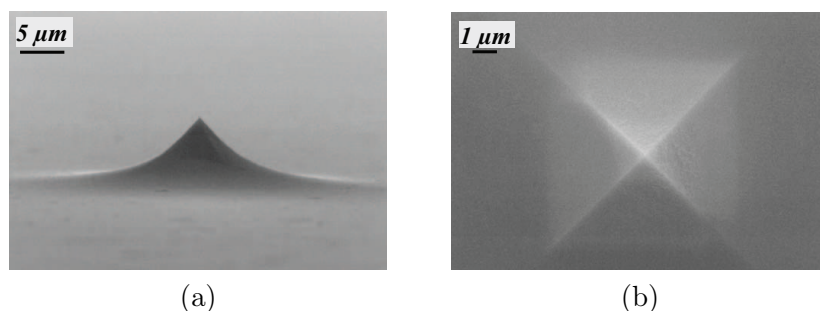


FIGURE 3.4 – Images MEB de pointes en GaAs façonnées par gravure $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$: **(a)** vue de profil, **(b)** vue de haut. D'après [19].

Bilan

Cet état de l'art du façonnage de pointes par l'approche top-down, montre que même si cette démarche reste la plus répandue, elle souffre néanmoins de quelques inconvénients majeurs : la faible vitesse de gravure résultant en des temps de process relativement longs, le manque de reproductibilité et la faible homogénéité de la taille des structures en fonction de leur position sur le substrat. Ajouté à cela, la difficulté de maîtrise du temps de process, puisqu'une sous-gravure rend difficile l'obtention d'un apex fin alors qu'une sur-gravure des structures peut entraîner une variation du rapport de forme et du rayon de courbure des pointes. Dans ce cadre, la démarche bottom-up basée sur la croissance sélective peut s'avérer une alternative efficace palliant les difficultés rencontrées par l'approche top-down.

3.3.2 Façonnage de pointes par la démarche ascendante (Bottom-up)

En détaillant cet état de l'art, j'ai pu confirmer que l'approche bottom-up est développée essentiellement pour les semiconducteurs III-V alors que l'approche top-down est développée pour le Si. Il est impératif dans cette démarche ascendante de structurer la surface du substrat en utilisant un film diélectrique (masque protecteur) comportant des surfaces masquées et d'autres ouvertes. Cette sélectivité est difficile à contrôler en fonction de la technique de croissance utilisée. A cet effet, j'ai décidé de répertorier les résultats selon la technique de croissance utilisée, afin de pouvoir mettre en évidence les particularités de chaque procédé. Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 2, dans une croissance de type convexe, les volumes obtenus doivent être délimités par les faces de croissance lente i.e., plus une face est lente et plus elle sera développée.

3.3.2.1 Croissance sélective de pointes par LPE

La croissance sélective de pointes en phase liquide a été développée essentiellement pour les matériaux GaAs et GaSb, et les dimensions des pointes réalisées sont mesoscopiques. On ne parle plus de pointes mais plutôt de pyramides.

Dans un premier temps, la croissance sélective par LPE a été testée sur des substrats non masqués. Des substrats de type $(\text{Al}_{0.3}, \text{Ga}_{0.7})\text{As}/\text{GaAs}$ (100) sont mis à l'air ambiant pendant 30 minutes afin d'obtenir une oxydation partielle de la surface, définissant ainsi de manière désordonnée des zones masquées et d'autres ouvertes sur la surface du substrat. Après croissance, les pyramides obtenues sont réparties aléatoirement sur la surface du substrat (Fig.3.5), avec une base non uniforme qui varie de 4 à 80 μm et un rayon de courbure inférieur à 50 nm. Les quatre faces qui délimitent la pointe n'ont pas été identifiées par l'auteur.

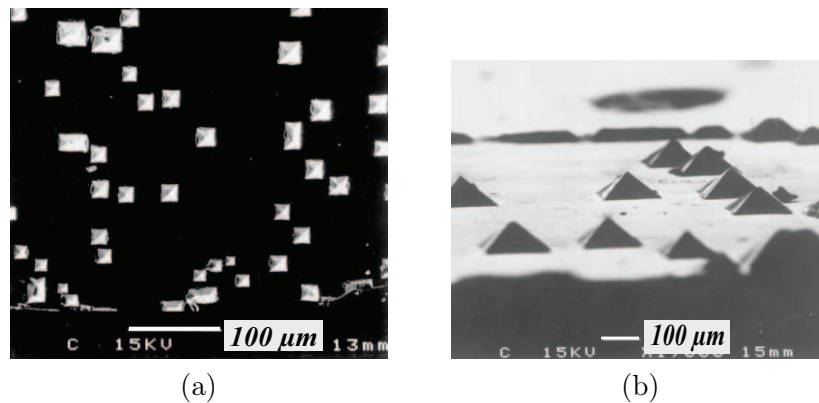


FIGURE 3.5 – Images MEB de pointes en GaAs auto-organisées réalisées par LPE : (a) vue de haut, (c) vue de profil. D'après [20].

Suite aux difficultés liées au contrôle de la position des pointes dans cette méthode,

l'organisation de la surface du substrat s'imposait. Des masques SiO_2 contenant des ouvertures carrées orientées parallèles aux directions GaAs $\langle 110 \rangle$ et de dimension $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ avec une période de $150 \mu\text{m}$ ont été utilisés. Le résultat de la croissance en 10 minutes est illustré sur la figure 3.6(a). La majorité des pyramides ont une base carrée de $75 \mu\text{m}$ de côté et sont délimitées par deux faces de type $\{111\}_B$ et 2 faces de type $\{111\}_A$, indiquant que les vitesses de croissance sur les faces $\{111\}_B$ et $\{111\}_A$ sont identiques (Fig.3.6(b)). Cependant, certaines structures ont une base rectangulaire et un sommet en forme de ligne, attribué aux défauts de surface créés lors de la gravure au niveau des ouvertures concernées. En effet, la nature du masque et la technique utilisée pour l'ouverture de celui-ci sont des paramètres qui vont influencer la croissance sélective.

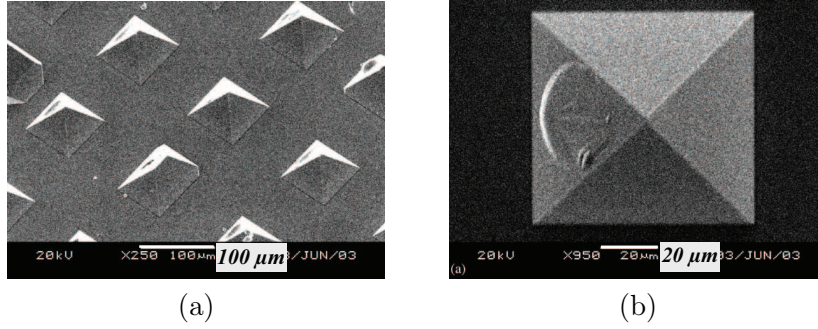


FIGURE 3.6 – Images MEB de pointes en GaAs réalisées par LPE : (a) vue perspective d'un ensemble de pointes, (c) vue de haut d'une pointe. D'après [21].

Dans ce cadre, Hongzhi et al. [22] ont étudié l'effet du masque sur la croissance sélective de GaAs par croissance en phase liquide. L'uniformité et la régularité des pyramides ont été atteints avec deux types de masques déposés sous vide : un masque SiO_2 déposé par pulvérisation cathodique magnétron (Fig.3.7(a)), et un masque d'Aluminium (Fig.3.7(b)), l'environnement sous vide limitant l'incorporation d'impuretés. Il est par contre très difficile d'obtenir une croissance sélective de bonne qualité avec un masque SiO_2 obtenu par un dépôt en phase liquide (Fig.3.7(c)) en raison des impuretés inévitablement incorporées [23] lors de la fabrication de celui-ci.

La croissance sélective de GaSb a été élaborée sur des substrats GaSb (100) masqués par un film diélectrique SiN_x contenant des ouvertures circulaires d'un diamètre qui varie de 250 à $700 \mu\text{m}$. Les pyramides réalisées sont délimitées par deux faces de type $\{111\}_A$, deux faces de type $\{111\}_B$ et cinq faces de type $\{100\}$ (Fig.3.8(a)). La forme finale des pointes indique que la croissance est anisotrope : la vitesse de croissance des faces de type $\{111\}_B$ est la plus faible, la face de type $\{100\}$ est la plus rapide et la face de type $\{111\}_A$ a une vitesse intermédiaire. Il est en effet difficile, à partir de ces conditions d'obtenir des pyramides symétriques. L'aire du plan (100) au sommet est de $200 \mu\text{m}^2$.

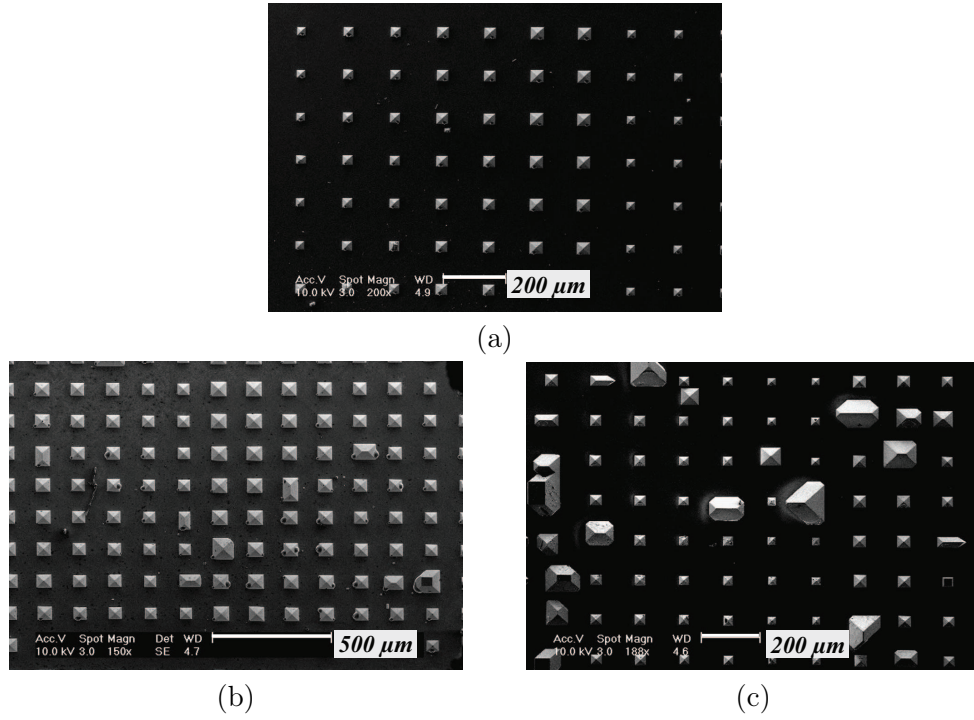


FIGURE 3.7 – Images MEB de pointes en GaAs réalisées par LPE en utilisant un masque : (a) SiO_2 déposé par pulvérisation cathodique magnétron, (b) Aluminium déposé sous vide, (c) SiO_2 déposé par LPD (Liquid Phase Deposition). D'après [22].

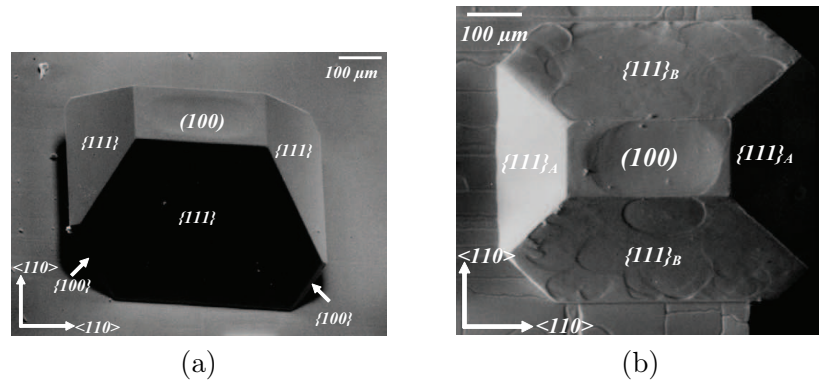


FIGURE 3.8 – Images MEB de pointes en GaSb réalisées par LPE et identification de la polarité des faces de type $\{111\}$: (a) vue perspective avant la gravure, (b) vue de haut après la gravure. D'après [24].

La croissance sélective en phase liquide n'est pas encore mature pour ce genre d'applications. Les dimensions des objets fabriqués restent importantes par rapport aux dimensions requises pour des applications de microscopie. Nous pouvons également constater que la reproductibilité et l'uniformité sont difficiles à obtenir.

3.3.2.2 Croissance sélective de pointes par MBE

Par comparaison avec la LPE, on attend de la croissance sélective par jets moléculaires sous vide, une maîtrise de la morphologie des objets fabriqués grâce à la très faible concentration d'impuretés. Cependant, les objets obtenus n'ont pas comme objectif d'application la microscopie à champ proche. On ne parle pas non plus de pointes, mais plutôt de boîtes quantiques (QD : Quantum Dots).

Des QDs de semiconducteurs II-VI, ZnSe/ZnS, ont été réalisés sur des substrats GaAs (100) contenant des ouvertures carrées de dimension $700\text{ nm} \times 700\text{ nm}$ [25]. Après une heure de dépôt, la croissance est parfaitement sélective et uniforme (Fig.3.9(a)), et les pyramides réalisées sont entourées de faces lisses de type $\{034\}$.

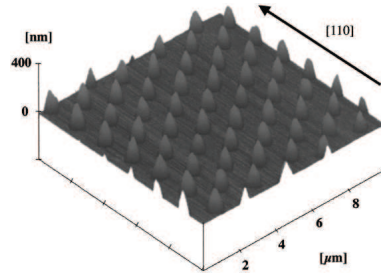


FIGURE 3.9 – (a) Image AFM de pointes ZnS obtenues par MBE avec une parfaite sélectivité et une grande uniformité. D'après [26].

Chitrani et al. [27] ont fabriqué des boîtes quantiques InAs/InP sur un substrat InP (001). Les faces de type $\{101\}$ caractérisées par une grande longueur de diffusion de surface des atomes du groupe III persistent et se développent. La matière première déposée sur ces faces diffuse et migre vers la surface (001) au sommet. Le point quantique InAs est déposé sur la face de type $\{101\}$ et migre selon le même processus vers la face (001). Le nombre de points quantiques InAs diminue avec la diminution de la dimension du plateau (001). Une couche d'InP est ensuite déposée au dessus. La base des pyramides varie de 462 à 814 nm (Fig.3.10).

D'autres investigations de façonnage des pointes ont été effectuées notamment par Constantini et al. [28] pour l'analyse de la croissance en mode Stranski-Krastanow. Les dimensions des structures fabriquées sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres afin de réaliser des boîtes quantiques InAs/GaAs (001) et Ge/Si (001).

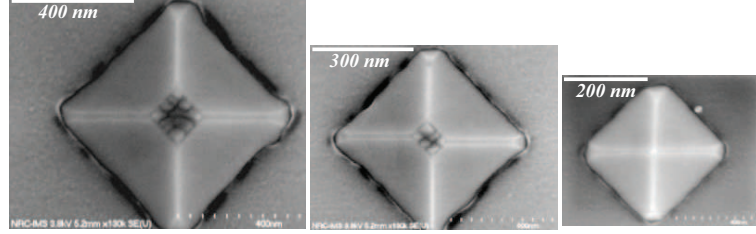


FIGURE 3.10 – *Points quantiques d'InAs déposés sur des pointes InP avec un sommet (001) d'une largeur de l'ordre de 814 à 462 nm. D'après [27].*

Les pointes réalisées généralement par MBE sont de dimension nanométrique avec des vitesses de croissance très faibles de l'ordre d'1 monocouche $\times s^{-1}$. Elles sont utilisées pour la fabrication de boîtes quantiques pour la réalisation d'amplificateurs laser haute performance [29] et de laser émettant à la longueur d'onde des télécommunications optiques ($1.55 \mu m$) [30, 31].

Cependant, à l'échelle micrométrique pour des applications de microscopie, cette démarche présente des limites étant donné les faibles vitesses de croissance qui rendent difficile l'obtention de pointes micrométriques en des temps raisonnables.

3.3.2.3 Croissance sélective de pointes par MOVPE

L'épitaxie sélective par MOVPE est la technique de croissance la plus répandue et la plus utilisée pour le façonnage d'objets bottom-up. Pour assurer une grande sélectivité par MOVPE, une basse pression combinée à une température de process élevée sont nécessaires [32]. Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 2, l'inconvénient de la croissance sélective MOVPE, est qu'elle dépend grandement du design du masque (rapport surface ouverte/surface masquée). La concentration en espèces dans la phase vapeur se trouve affectée par la présence de parties masquées sans croissance. Le transport des précurseurs a lieu par une diffusion dans la phase vapeur et par une diffusion sur la surface du masque diélectrique (habituellement SiO_2 et Si_3N_4) [33], affectant ainsi les vitesses de croissance qui seront différentes des vitesses de croissance sur des substrats non masqués.

Dans une croissance sélective de semiconducteurs III-V sur des substrat III-V (100), en plus de la face (100) au sommet, un nombre de facettes de type $\{011\}$, $\{111\}_A$ et $\{111\}_B$ se développent. Les vitesses de croissance diffèrent grandement pour GaAs [34]. La face de type $\{111\}_B$ est très stable, résultant en une vitesse de croissance très faible, le sommet (001) à une vitesse plus importante, les faces de type $\{111\}_A$ et $\{011\}$ ont une vitesse de croissance intermédiaire. Puisque les faces de type $\{111\}$ ont des vitesses de croissance différentes, il n'est pas possible d'obtenir une pyramide symétrique délimitée par les quatre faces de type $\{111\}$. La pyramide avec quatre faces de type $\{011\}$ est la seule option pour une pyramide avec un apex fin.

L'aspect final des pyramides ne dépendra pas uniquement de la croissance des différentes faces dans les ouvertures au début du process mais également de la variation de la vitesse de croissance initiale suite à l'apport de produits de croissance. En MOVPE, un rapport V/III important est habituel, et ce sont les atomes du groupe III qui déterminent la vitesse de croissance. Si aucune précaution n'est prise, la migration d'atomes III de la face ayant une faible vitesse de croissance vers la face (100), combinée à la réduction de largeur de cette face durant la croissance, engendrent une vitesse de croissance incontrôlable durant la phase finale de formation de la pyramide. Ceci peut provoquer la détérioration du sommet de la pointe. Plusieurs études de masquage adéquat du substrat pour une croissance MOVPE ont été faites et notamment par Kamakura et al. [35]. et Olsson et al. [36]. L'une des conclusions, est que la croissance sélective par MOVPE est mieux contrôlée lorsque le masque utilisé est de type Light-Field i.e., la majeure partie du substrat est non masquée (cf. Chap.2).

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser au façonnage de pointes semiconductrices III-V à base de (Ga,In)-(As,P). L'application de cette croissance sélective sur des ouvertures circulaires pouvant être soit des pointes pour la microscopie à champ proche, soit la fabrication de boîtes quantiques.

Des boîtes quantiques (In,Ga)As ont été fabriquées sur InP (100) masqué par un film de SiO₂. Des ouvertures périodiques (la plus petite période est de 2.5 μm) de 1 μm de diamètre ont été définies le long des directions [110] et $\bar{1}10$. Une bande témoin non masquée de 100 μm de largeur est utilisée. La croissance est effectuée à basse pression (76 Torr) à une température de 610 °C. Des pyramides d'une base de 1 $\mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$ délimitées par des faces de type $\{111\}_A$ et $\{111\}_B$ ont été élaborées (Fig.3.11). La base est légèrement plus importante dans la direction [110] que dans la direction $\bar{1}10$. En conséquence, la face $\{111\}_B$ sera plus développée que la face $\{111\}_A$ [37, 38]. Ces deux faces ont deux vitesses de croissance différentes qui peuvent être jusqu'à 4 fois plus importantes en faveur de la face $\{111\}_A$ dans le cas d'une croissance sélective GaAs [38]. Ce résultat est similaire à la croissance sélective de GaAs et AlGaAs sur GaAs [39]. Les ad-espèces adsorbées sur la face $\{111\}_B$ migrent vers la face $\{111\}_A$. Par conséquent, la surface dont la vitesse de croissance est la plus faible ($111\}_B$) devient plus large durant la croissance.

L'un des résultats les plus importants publié ces dernières années dans le cadre de façonnage des pointes bottom-up est celui de Bauhuis et al. [41] en 2002 . Des pyramides GaAs sur GaAs (001) ont été élaborées par MOVPE avec un apex fin formé suite à l'intersection de quatre faces de type $\{011\}$. Cette investigation comporte une étude cristallographique complète et se rapproche le plus de mes résultats. Je m'en suis inspiré dans le cadre de mes travaux. A cet effet, j'ai décidé d'exposer la démarche de l'auteur avec un peu plus de précision.

Un film SiO₂ contenant des ouvertures carrées orientées parallèles aux directions [100] et [010] est déposé sur un substrat. Il est défini périodiquement selon les para-

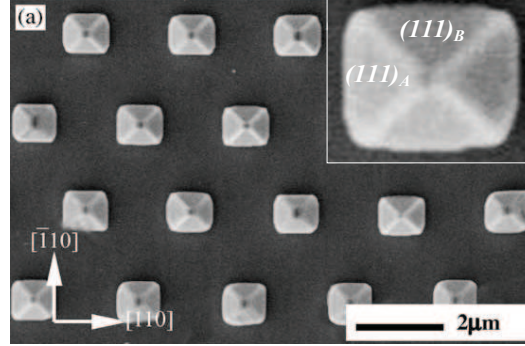


FIGURE 3.11 – Image MEB de pointes InGaAs/InP (100) obtenues par MOVPE à une pression de 76 torr et une température de 610 °C. Les ouvertures du masques sont de 1 μm de diamètre. D'après [40].

mètres suivants : W est le côté du carré, et F est le rapport (surface ouverte de la zone)/(surface totale de la zone), F varie de 0.01 à 0.25 pour 9 valeurs de W entre 5 et 20 μm . La température de croissance est de 650 °C, la pression de 20 mbar et le rapport V/III=125. Dans ces conditions, la vitesse de croissance est de 1.8 $\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ sur une surface GaAs (100) non masquée. La durée de la croissance t_g varie entre 1 heure et 30 minutes et 4 heures et 30 minutes.

Les pyramides réalisées sont délimitées par les faces de type $\{011\}$, $\{111\}_B$ et la face (001) au sommet. La face $\{111\}_B$ a une vitesse nulle, elle est donc présente quelle que soit la dimension de l'ouverture. Les vitesses de croissance des faces (001) et $\{011\}$ sont constantes, de l'ordre de 3 et 0.73 $\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ respectivement [34]. La vitesse de croissance de la face (001) a augmenté d'un facteur 1.7 par rapport à celle de la croissance pleine plaque. L'auteur explique que les vitesses de croissance sont indépendantes du facteur F. Pour chaque ouverture, une quantité constante de précurseurs Ga diffusent sur le masque pour réagir sur la surface GaAs exposée. L'auteur considère que la diffusion de surface sur le SiO_2 ne joue pas un rôle important puisque les espèces Ga en excès diffusent jusqu'à l'extérieur des zones et sont incorporées dans les zones de collecte (zone de 1200 μm de largeur). D'après le modèle d'Alam et al. [33], la concentration d'espèces Ga sur le masque SiO_2 est plus importante que celle sur la surface GaAs, et servira comme réservoir pour l'apport de matière première pour une croissance plus efficace dans les ouvertures. Cependant, lorsque la densité des ouvertures du masque est élevée, le transport des ad-espèces par diffusion sur les parties masquées vers les ouvertures se trouve être perturbé, engendrant un dépôt poly-cristallin non désiré au pied des pointes et leur inévitable interconnexion. Pour 2 heures et 30 minutes de croissance, la coalescence des pointes a été obtenue pour $F=0.25$ et $W=5 \mu\text{m}$.

Trois formes de pyramide sont possibles : soit une pyramide avec un sommet sous forme de plateau (001) (Fig.3.12(a)), une pyramide avec un sommet sous forme de ligne conséquence de l'intersection des deux faces de type $\{111\}_B$ opposées (Fig.3.12(b)), ou

une pyramide avec un apex fin suite à l'intersection des quatre faces de type $\{011\}$ (Fig.3.12(c)). Ajouté à ces arrangements, il est également possible d'obtenir des pyramides avec un apex fin formé de deux faces de type $\{111\}_B$ et 4 faces de type $\{011\}$ en un moment très précis de la croissance. Cependant, il est difficile d'estimer la durée de la croissance pour cette configuration.

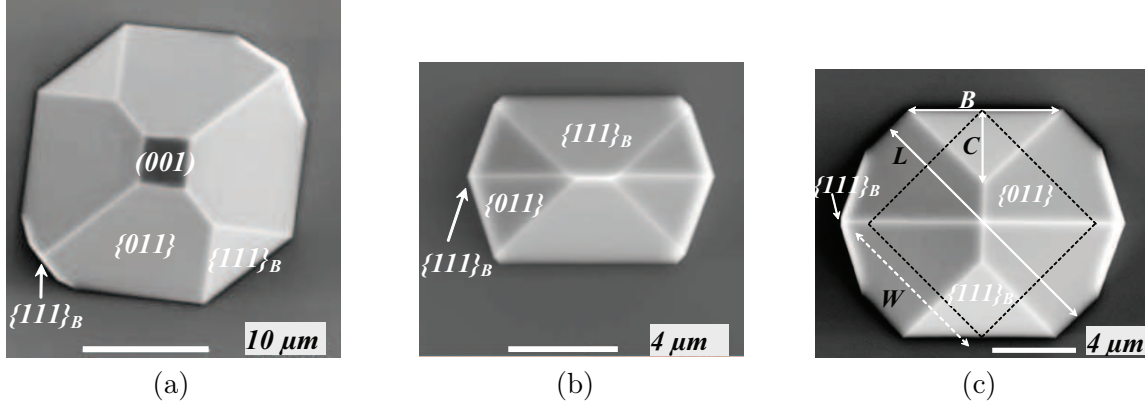


FIGURE 3.12 – Pointes GaAs / GaAs (100) réalisées en 3.5h de croissance. **(a)** Vue de haut avec un sommet sous forme de plateau (001) $W=17\ \mu\text{m}$, **(b)** un sommet sous forme de ligne conséquence de l'intersection de deux faces de type $\{111\}_B$ opposées $W=6\ \mu\text{m}$, **(c)** un apex fin suite à l'intersection des quatre faces de type $\{011\}$. D'après [41].

Finalement, la meilleure solution pour une pointe avec un apex fin est une pyramide formée de quatre faces de type $\{011\}$. Pour cela, une durée de croissance minimum est requise pour faire disparaître le plateau (001) et fermer la pointe. Il est également nécessaire de limiter le développement des faces de type $\{111\}_B$ puisque deux de ces faces opposées peuvent croître jusqu'au sommet et détériorer la forme finale de la pyramide (Fig.3.12(b)) ce qui correspond à une durée de croissance maximum t_{max} . La durée minimum de croissance t_{min} correspond donc à la durée nécessaire pour la disparition de la face (001). La durée maximale de la croissance t_{max} correspond à la durée limite à partir de la quelle les faces de types $\{111\}_B$ atteignent le sommet de la pointe et le transforment en apex sous forme de ligne. Dans ces conditions de croissance, ont été obtenues sur des ouvertures de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre, des pyramides délimitées par quatre faces de type $\{111\}_B$ au niveau de la base et quatre faces de type $\{011\}$ au sommet en 3 heures et 30 minutes de croissance (Fig.3.13(b)). Le rayon de courbure est de l'ordre de $50\ \text{nm}$, similaire au résultat obtenu par Kumakura et al. [35].

Dans une croissance sélective MOVPE, un blocage de la surface peut être observé suite à l'adsorption des précurseurs organométalliques. L'une des solutions proposée consiste en l'utilisation de l'épitaxie par modulation du débit (FME : Flow rate Modulation Epitaxy) [42, 43]. Des cycles de croissance sont appliqués, avec une variation des flux du groupe III et du groupe V. Les espèces adsorbées en surface ont le temps de diffuser sur la partie masquée du substrat jusqu'aux ouvertures par rapport à un process

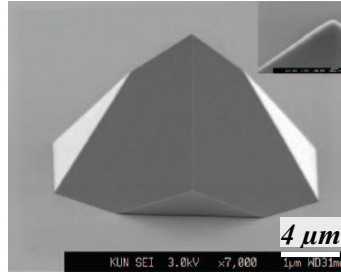


FIGURE 3.13 – Vue de profil de la pointe de la figure 3.12(c), obtenue en 3 h et 30 min de croissance. D'après [41].

MOVPE conventionnel. Oga et al. [44] ont appliqué cette technique pour la réalisation de nano-pyramides d'InP, utilisées comme base pour le dépôt de points quantiques d'InAs.

Tous ces résultats de façonnage des pointes par l'approche bottom-up par MOVPE, montrent que la faisabilité de cette démarche repose sur deux paramètres importants : le design du masque et la vitesse de croissance qui doit être très faible à l'image des résultats obtenus par Kitslaar et al. [45]. Avec une vitesse de croissance relativement importante, il est difficile d'obtenir une croissance uniforme, puisque l'apport de matière première vient de la phase vapeur mais également de la diffusion latérale depuis la partie masquée du substrat (Fig.3.14).

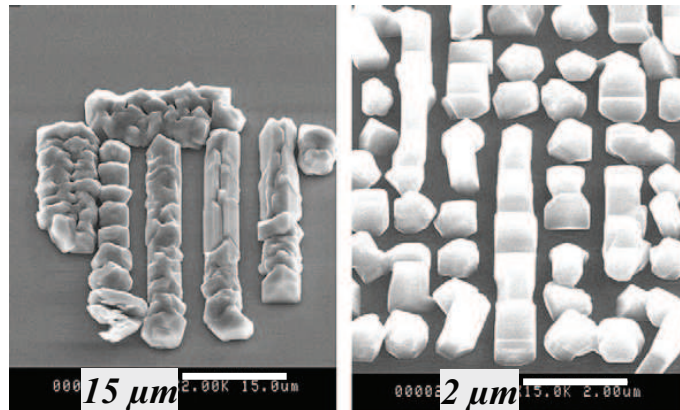


FIGURE 3.14 – Images MEB de pointes GaAs obtenues par MOVPE avec des vitesses de croissances élevées engendrant une croissance non uniforme, conséquence d'un apport de matière première d'une part depuis la phase vapeur et d'autre part depuis la diffusion sur le masque. D'après [45].

Une autre idée a fait son chemin depuis 2006, puisque quelques groupes ont voulu intégrer des nanofils directement au sommet des pointes de microscope. Par exemple, certaines équipes [46] ont proposé d'utiliser un nanofil de carbone, caractérisé par une

flexibilité mécanique, un rayon de courbure nanométrique et un haut rapport de forme, qui permettra d'avoir une haute résolution latérale et une profondeur de balayage importante. Le paramètre critique dans cette démarche est le choix de l'épaisseur de la couche de cobalt utilisée comme catalyseur à la croissance des nanofils. Au delà de 9 nm d'épaisseur, une densité importante de nanofils de carbone est obtenue alors que pour une épaisseur inférieure à 4 nm, la croissance des fils est négligeable. Le choix optimal est une couche de 5 à 8 nm pour obtenir un fil unique au sommet de la pointe (Fig.3.15).

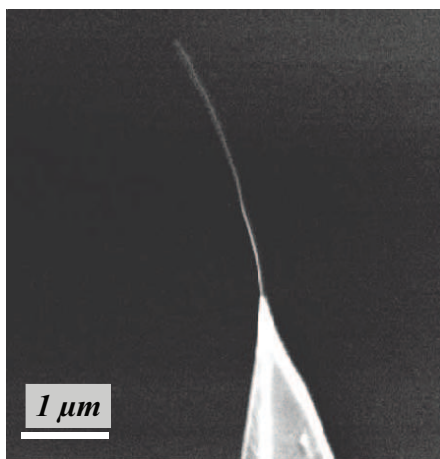


FIGURE 3.15 – Image MEB d'un nanofil de carbone déposé sur une pointe commerciale en Si. D'après [46].

En conclusion, bien que la démarche top-down soit encore la plus utilisée, elle souffre de plusieurs inconvénients majeurs. L'isotropie de gravure en est le plus important puisqu'elle va causer en plus d'une gravure verticale, une gravure horizontale non désirée en dessous du masque protecteur. Cette démarche peut également engendrer des défauts de gravure localisés rendant difficile la reproductibilité des expériences. Le masque utilisé pour la gravure est généralement gravé plus rapidement au milieu qu'en bord de celui-ci engendrant une variation de la hauteur des pointes en fonction de leur position sur le substrat [9]. Cette démarche reste aussi difficilement applicable à certains matériaux comme le GaN. L'alternative à cette démarche est l'approche bottom-up. L'approche est considérée réussie si la croissance sélective et les morphologies 3D sont contrôlées. Des efforts doivent encore être faits dans ce sens via l'optimisation des conditions de croissance sélective, du design du masque et de l'orientation des substrats. La MOVPE est la technique la plus utilisée pour l'approche bottom-up. Dans ce procédé, la sélectivité reste difficile à contrôler à cause de l'adsorption facile et quasi-irréversible des précurseurs organo-métalliques sur les parties masquées du substrat. La croissance résulte par suite des phénomènes diffusifs de surface depuis les zones masquées auxquels viennent s'ajouter des gradients de concentration dans la phase vapeur au voisinage des surfaces. La vitesse de croissance dépend alors des caractéristiques géométriques des masques i.e., la rapport aire ouverte/aire masquée et la période du motif. La solution

généralement adoptée consiste à travailler à plus haute température et à plus basse pression, pour limiter l'adsorption des précurseurs de croissance sur le film diélectrique. Une autre solution consiste en l'utilisation de molécules chlorées telles que InCl et GaCl dont l'énergie d'adsorption est plus faible sur le substrat Si et les masques de type SiN_x et SiO_2 que sur le matériau III-V (Chap.2). C'est dans ce cadre, que va intervenir l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures. Nous allons apporter la démonstration que la HVPE peut être un outil efficace et performant pour le façonnage d'objets 3D en général et de pointes en particulier. Dans le paragraphe suivant, nous allons aborder l'étude de la croissance sélective de pointes GaAs à morphologie contrôlée par HVPE.

3.4 Façonnage de pointes GaAs par HVPE

L'étude de la croissance sélective sur des ouvertures circulaires pour le façonnage de pointes a été réalisée sur des substrats GaAs (100) partiellement masqués. Ces substrats ont été fournis et processés par THALES R&T. Ils sont désorientés de 4° dans la direction $\{111\}_B$ et masqués partiellement par un diélectrique Si_3N_4 d'une épaisseur de 500 Å déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Des ouvertures circulaires avec différents diamètres (1, 2 et 4 μm) et différentes périodes (de 3 à 15 μm) donnant lieu à huit configurations possibles (D) ont été ouvertes par attaque réactive ionique RIE. Les rapports aire ouverte/aire masquée ($w/(L-w)$) varient de 0.8 % à 14 %. Deux études ont été effectuées. Une première étude a été réalisée dans le réacteur HVPE configuration 1 pouce. Une deuxième étude a été effectuée dans le réacteur HVPE configuration 3 pouces.

3.4.1 Façonnage de pointes GaAs dans le réacteur HVPE 1 pouce

Les premières expériences ont été réalisées dans le réacteur 1 pouce à une température de dépôt de 730°C et un rapport III/V = 5. Nous avons fait varier le temps de croissance et la sursaturation de la phase vapeur par des variations de la pression partielle d'HCl additionnel de 9.84×10^{-4} à 3.23×10^{-3} atm au dessus du substrat, correspondant à une vitesse de croissance de la face (100) de 30 et 9 $\mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ respectivement. La durée de la croissance a été variée de 5 à 30 minutes.

A sursaturation élevée $\gamma = 3$ (pression partielle d' HCl_{add} de 9.84×10^{-4} atm), les vitesses de dépôt sont importantes et les pyramides obtenues ne sont ni symétriques ni uniformes. Dans un processus à forte vitesse de croissance, la présence d'un résiduel de masque Si_3N_4 non éliminé correctement lors de la lithographie ou d'impuretés en surface du substrat, perturbe la croissance intrinsèque du cristal [45]. Par conséquent, la morphologie des pointes de GaAs ne dépendra plus de la dynamique des lois cristallographiques, mais dépendra plutôt d'un développement anarchique des faces (Fig.3.16).

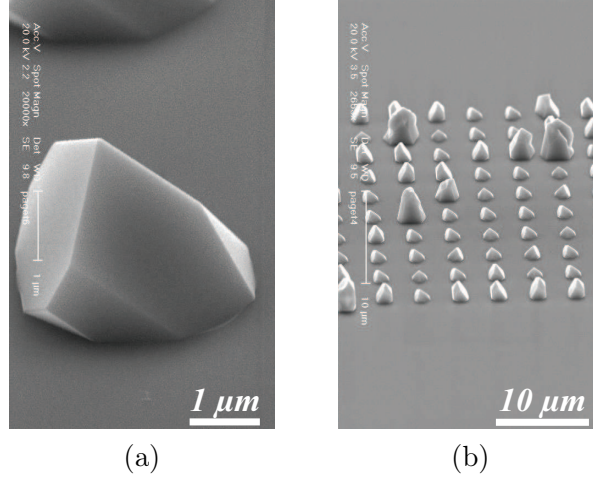


FIGURE 3.16 – Images MEB de pointes GaAs/GaAs (100) obtenues par croissance sélective HVPE. Diamètre $d=2\text{ }\mu\text{m}$, $t=7\text{ min}$ et $[HCl_{add}]=9.84\times 10^{-4}\text{ atm}$.

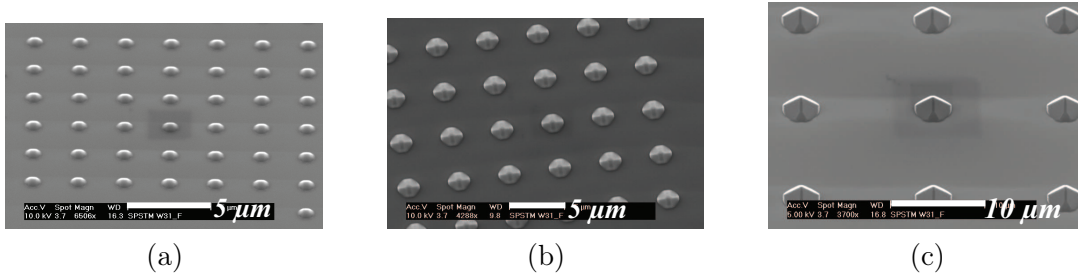


FIGURE 3.17 – Images MEB de pointes GaAs/GaAs (100) obtenues par croissance sélective HVPE, $t=7\text{ min}$ et $[HCl_{add}]=3.23\times 10^{-3}\text{ atm}$. (a) $d=1\text{ }\mu\text{m}$, (b,d) $d=2\text{ }\mu\text{m}$ et (c) $d=4\text{ }\mu\text{m}$.

Pour limiter le développement anarchique, l'une des solutions réside dans la diminution de la vitesse de croissance des motifs. Nous avons donc diminué la sursaturation $\gamma = 1$ par l'augmentation de la pression partielle d' HCl_{add} à $3.23\times 10^{-3}\text{ atm}$. Une parfaite uniformité a été obtenue sur toute la surface du substrat quelle que soit la dimension des ouvertures du masque (Fig.3.17). Dans ces conditions de faible sursaturation, les pointes GaAs sont délimitées par deux faces de bas indice de type $\{011\}$ et $\{111\}_B$ et un plateau (100) au sommet indiquant que les pointes ne sont pas fermées. L'intersection des quatre faces de type $\{011\}$ est un plan intermédiaire de haut indice de type $\{211\}$ (Fig.3.18). Les faces de haut indice peuvent apparaître à faible sursaturation, lorsque le développement des différentes facettes se fait pratiquement à la même vitesse, i.e pour une faible anisotropie de croissance du cristal.

L'objectif étant de fabriquer des pointes d'un apex fin de l'ordre de quelques nanomètres, nous avons cherché à augmenter l'anisotropie de croissance des différentes faces afin de préserver uniquement celles qui mèneront à une intersection au sommet la plus

fine possible.

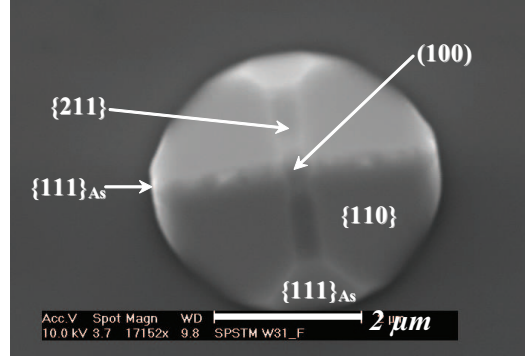


FIGURE 3.18 – Cliché MEB d’une pyramide GaAs/GaAs (100) obtenue par SA-HVPE à $t=7$ min, $[HCl_{add}]=3.23 \times 10^{-3}$ atm et $d=2$ μm .

A cet effet, nous avons augmenté la sursaturation par la diminution de la pression partielle d’ HCl_{add} à 1.63×10^{-3} atm. Par conséquent, l’anisotropie de croissance a été accentuée pour faire disparaître les faces de haut indice non désirées. La figure 3.19 illustre des images MEB de pointes réalisées sous ces conditions : la croissance est parfaitement sélective, et les pointes sont uniformes sur toute la surface du substrat. Une durée de croissance de 5 minutes a été optimisée pour arrêter l’épitaxie lorsque le plateau (100) disparaît indiquant que la formation des pointes est achevée. La morphologie finale des pointes se présente sous la forme de pyramides délimitées par quatre faces de type $\{011\}$. Leur intersection au sommet permet d’obtenir un apex fin. La base est formée également de faces de type $\{111\}_B$. La hauteur des pointes a été mesurée à 3 μm . Des pointes aux dimensions similaires, élaborées par MOVPE ont été obtenues par Bauhuis et al. [41]. L’inconvénient étant le temps de dépôt qui est de 1 heure et 30 minutes contre 5 minutes pour les pointes réalisées par SA-HVPE.

Nous avons vu au chapitre 2 que le régime de la croissance sélective par HVPE est gouvernée essentiellement par l’anisotropie de croissance intrinsèque du cristal, i.e., par les cinétiques d’échange entre les surfaces exposées et la phase vapeur. Les morphologies de croissance sélective des pointes résultent simplement d’un jeu de construction géométrique à partir des vecteurs de vitesse de croissance, correspondant à ceux mesurés sur des substrats de faible indice sur des dimensions micrométriques.

Nous avons effectué une construction de Wulff dynamique à partir des vitesses de croissance des plans à cinétique de développement lente, mesurées indépendamment sur des substrats non masqués $\{100\}$, $\{011\}$ et $\{100\}_B$: dans des conditions de croissance identiques (une température de dépôt $T = 730$ °C, un rapport III/V = 5 et une sursaturation $\gamma = 1.5$ ($[HCl_{add}] = 1.63 \times 10^{-3}$ atm)) :

- $R\{100\} = 30 \mu m \times h^{-1}$,

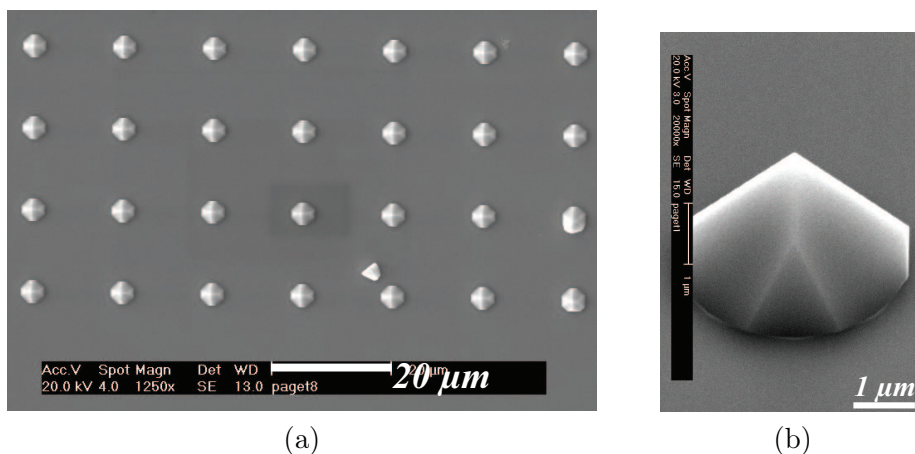


FIGURE 3.19 – Clichés MEB de pointes GaAs/GaAs (100) obtenues par croissance sélective HVPE. $d=4\text{ }\mu\text{m}$, $t=5\text{ min}$ et $[HCl_{add}]=1.63\times 10^{-3}\text{ atm}$.

- $R\{011\} = 3\text{ }\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$,
- $R\{111\}_B = 1.9\text{ }\mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$.

Les constructions de Wulff des pointes de la figure 3.19 sont illustrées sur la figure 3.20.

Un bon accord a été obtenu entre la morphologie des pointes obtenues par croissance sélective et les constructions de Wulff réalisées uniquement à partir de la connaissance de l'anisotropie des vitesses de croissance pleine plaque, ce qui est conforme aux résultats obtenus en croissance sélective de bandes à cette échelle de façonnage micrométrique (cf. chapitre 2).

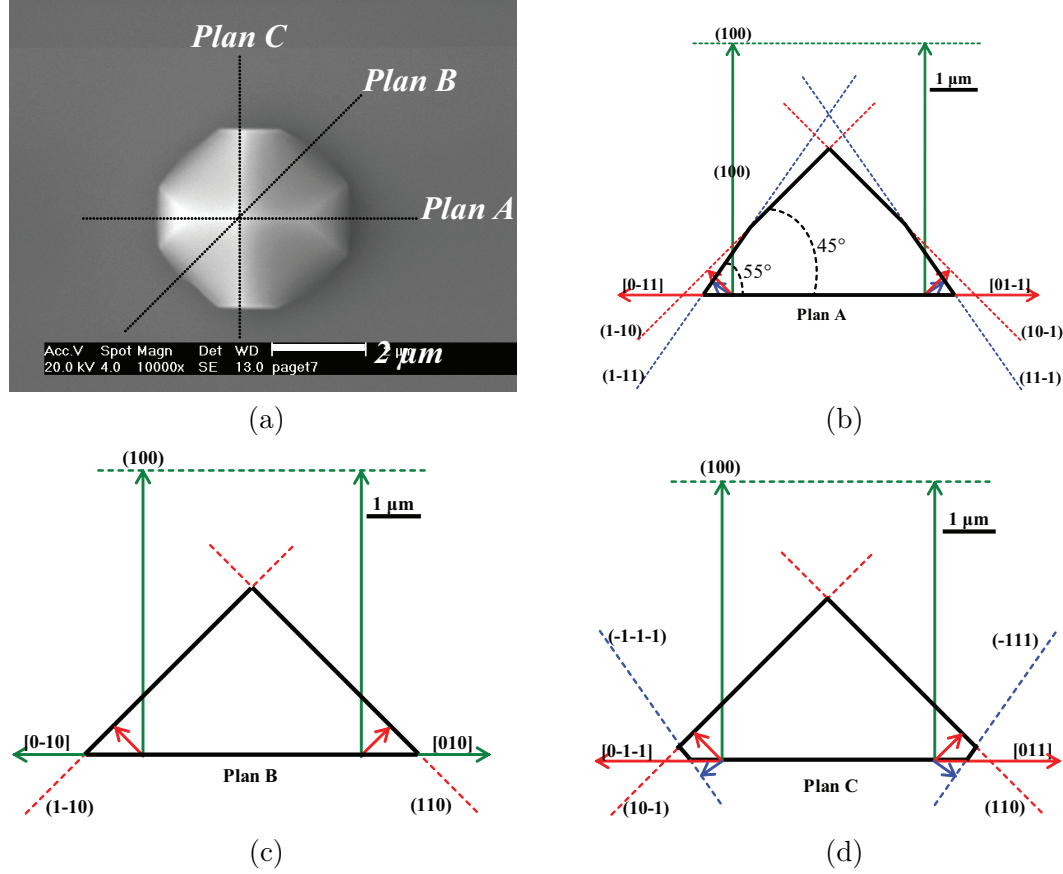


FIGURE 3.20 – *Constructions de Wulff des pointes de la figure 3.19. La forme cristallographique de la pointe est obtenue après la détermination du plus petit volume limité par les vitesses de croissance intrinsèques des faces $\{100\}$, $\{011\}$ et $\{111\}_B$.*

3.4.2 Façonnage de pointes GaAs dans le réacteur HVPE 3 pouces

Comme point de départ de façonnage des pointes dans la nouvelle configuration 3 pouces, nous avons choisi de travailler sous les conditions de croissance de la configuration 1 pouce qui nous ont permis d'obtenir des pointes fermées. Cependant, la qualité des substrats traités par THALES R&T a nettement changé dans le cadre de l'ANR. J'ai eu énormément de difficultés à obtenir une croissance parfaitement sélective, uniforme et reproductible d'un substrat à un autre. Les bandes témoins ouvertes sur les substrats masqués étaient systématiquement rugueuses, ou encore couvertes d'un dépôt polycristallin. Nous avons compris par la suite que ces substrats contenaient des impuretés métalliques, qui provoquent une croissance catalytique, décrite au chapitre 4. Une seule plaquette GaAs (100) 2 pouces masquée partiellement, nous a permis de faire quelques tests concluants. La figure 3.21 montre des clichés MEB de pointes synthétisées dans le réacteur 3 pouces. Nous pouvons voir qu'elles ne sont pas fermées (présence d'un plateau (100)) a contrario des pointes façonnées dans le réacteur 1 pouce à conditions

expérimentales égales (composition de phase vapeur, température et temps de procédé).

Nous n'avons pas réalisé d'étude systématique de l'influence des paramètres expérimentaux. Cependant, sur les plaquettes de bonne qualité les pointes obtenues répondaient parfaitement aux exigences du contrat « SPINJECT » (Fig.3.21).

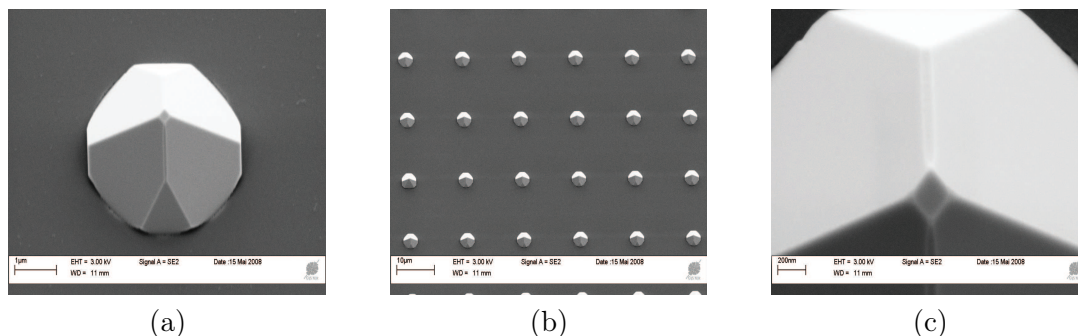


FIGURE 3.21 – Images MEB de pointes GaAs/GaAs (100) obtenues par croissance sélective HVPE dans le réacteur 3 pouces. Diamètre $d=4\text{ }\mu\text{m}$, $t=15\text{ min}$ et $[HCl_{add}]=9.84\times 10^{-4}\text{ atm}$.

En l'absence de substrats masqués non pollués, nous n'avons pas pu réaliser d'étude systématique de l'influence des paramètres expérimentaux. Cependant, nous savions qu'en augmentant le temps de procédé, nous pourrions fermer les pointes sur des plans 011. Nous avons pu ainsi synthétiser des pointes de morphologie adéquate sur des substrats de type cantilever destinés aux premiers tests de génération de photo-courant polarisé de spin. L'analyse des cantilevers est décrite au paragraphe suivant. Notons que les pointes seront alors dopées p, à partir de l'élément zinc, apporté par du DEZ (di-ethyl zinc) en HVPE. Le dopage ne modifie pas la dynamique de croissance et les morphologies sont conservées.

3.5 Analyse d'un cantilever avec une pointe GaAs HVPE

3.5.1 Fabrication du cantilever

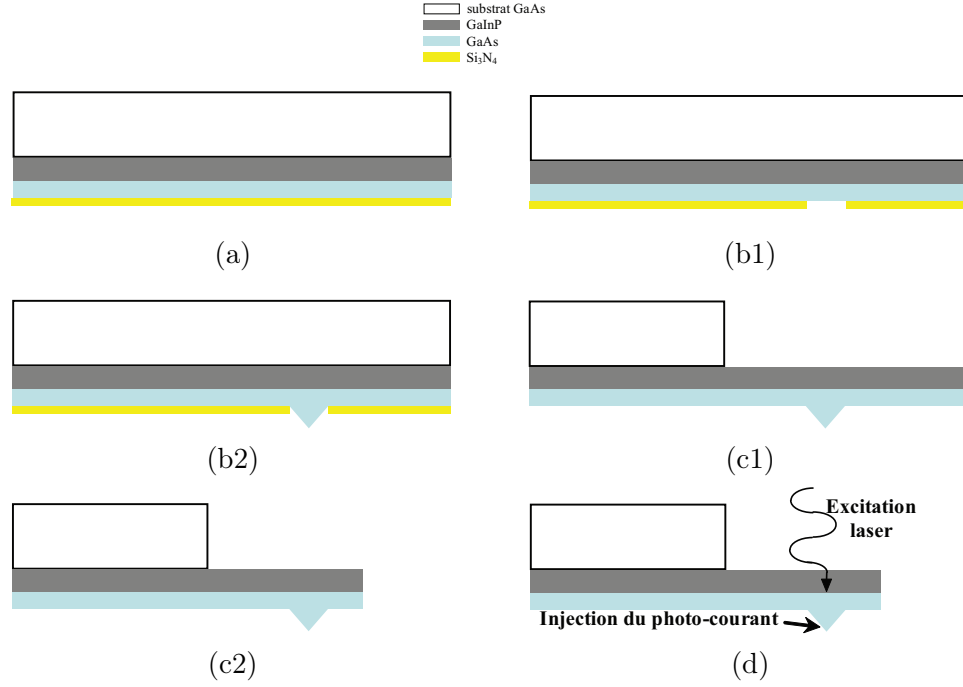


FIGURE 3.22 – Procédure de fabrication de l'injecteur de spin. **(a)** : dépôt par MOVPE de $5\ \mu\text{m}$ de $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ et de $100\ \text{nm}$ de GaAs. **(b1)** : dépôt du film diélectrique en Si_3N_4 et définition des ouvertures par RIE ou gravure humide. **(b2)** : croissance par SA-HVPE des pointes GaAs. **(c1)** et **(c2)** : amincissement du substrat semiconducteur et définition du cantilever. **(d)** : excitation laser de la face arrière de la pointe GaAs par une lumière polarisée circulairement, permettant l'injection des photo-électrons polarisés de spin à travers l'apex de la pointe.

L'injecteur de spin a été fabriqué par la succession des étapes décrites sur la figure 3.22. L'étape (a) qui correspond à la croissance du cantilever, est effectuée sur un substrat GaAs (100) p^+ (Fig.3.22(a)). Une couche de $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ de $5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, ayant une bande d'énergie interdite supérieure à $1.8\ \text{eV}$ à $300\ \text{K}$, est déposée par MOVPE sur le substrat GaAs (100). Une fine couche de GaAs ($100\ \text{nm}$ d'épaisseur), en préalable à la croissance sélective de la pointe, est ensuite déposée par MOVPE. L'étape (b) consiste en la fabrication de la pointe. Un film diélectrique Si_3N_4 est déposé par PECVD sur la surface de la fine couche de GaAs. Des ouvertures circulaires de $4\ \mu\text{m}$ de diamètre sont ensuite définies par RIE (Fig.3.22(b1)) ou gravure humide. La croissance sélective de GaAs par HVPE est ensuite effectuée dans les ouvertures [47] (Fig.3.22(b2)). Ces pointes sont adaptées à l'injection de spin grâce à la dimension de leur base qui est comparable à la dimension du spot laser focalisé qui est de $2\ \mu\text{m}$.

La phase finale de la procédure consiste en l'amincissement du substrat (Fig.3.22(c1)) et en la définition du cantilever (Fig.3.22(c2)) en utilisant un masque SiO_2 structuré par photolithographie et la combinaison de gravures chimiques RIE-ICP. Une série de cantilevers est fabriquée selon la même procédure (Fig.3.23).

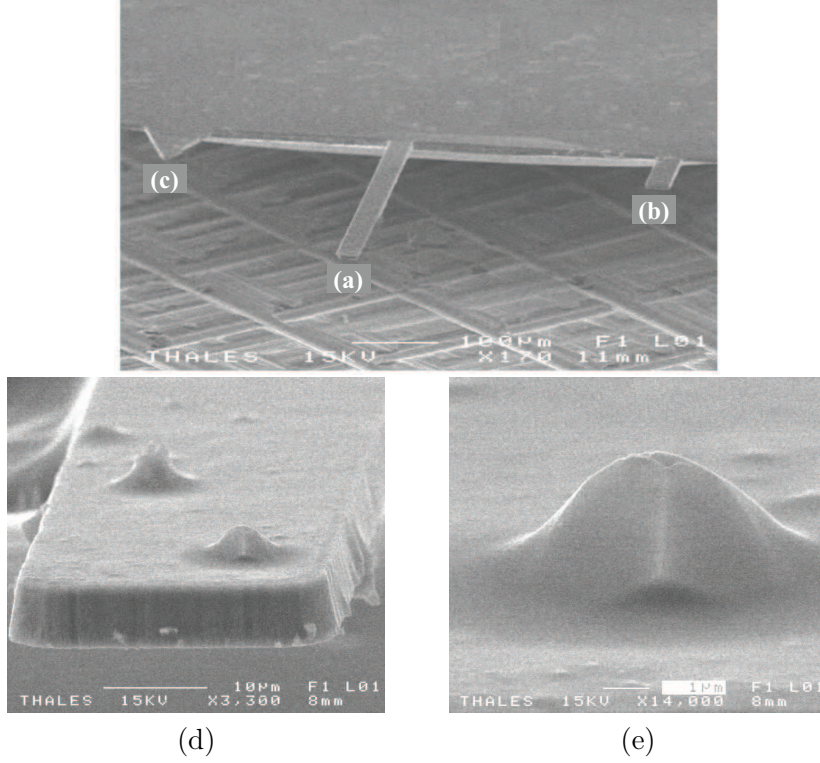


FIGURE 3.23 – Clichés MEB, du cantilever, et de l'aspect finale de la pointe, après la procédure de fabrication de la figure 3.22. L'injecteur de spin est constitué, d'un substrat GaAs, et de trois cantilevers $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ d'un coefficient de raideur k . **(a)** Longueur $L=400\text{ }\mu\text{m}$, largeur $W=30\text{ }\mu\text{m}$ et $k=1.1\text{ N}\times\text{m}^{-1}$. **(b)** Longueur $L=100\text{ }\mu\text{m}$ et $k=74\text{ N}\times\text{m}^{-1}$. **(c)** Cantilever triangulaire d'une base large de $100\text{ }\mu\text{m}$. **(d)** Cliché MEB du cantilever **(b)**. **(e)** L'aspect de la pointe GaAs s'est détérioré suite au process technologique de fabrication du cantilever, et en particulier l'apex. Les pointes ont été en fait attaquées.

Le cantilever **(a)**, de $400\text{ }\mu\text{m}$ de longueur et $30\text{ }\mu\text{m}$ de largeur, a un coefficient de raideur de $1.1\text{ N}\times\text{m}^{-1}$ (Fig.3.23(a)). Pour le calcul de la raideur, il a été considéré le résultat standard $k = (3E/12)b(h/l)^3$ pour un motif rectangulaire d'épaisseur h , de longueur l et de largeur b . E est le module de Young du $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$, $E=7.9\times 10^{10}\text{ N}\times\text{m}^2$. Le cantilever **(a)** est bien adapté au contrôle de la distance pointe-substrat utilisant la réflexion du laser dans une configuration AFM en mode « contact ». Le cantilever **(b)**, avec une longueur de $100\text{ }\mu\text{m}$ et un coefficient de raideur de $74\text{ N}\times\text{m}^{-1}$, permet le contrôle de la distance par le courant tunnel (Fig.3.23(b)). Un cantilever **(c)** de forme

rectangulaire (base de 100 μm) est également disponible pour des mesures nécessitant un coefficient de raideur élevé (Fig.3.23(c)). Une pointe GaAs obtenue par SA-HVPE, avec un dopage zinc p^+ de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} , est située au bout de chaque cantilever (Fig.3.23).

3.5.2 Pompage optique dans une pointe GaAs dopée p^+

Le présent projet s'appuie sur le fait que l'excitation polarisée circulairement du semiconducteur par un laser d'énergie plus importante que le gap E_g et inférieure à $E_g + \Delta$, où Δ est l'énergie d'interaction spin orbite (pour le GaAs à 300 °K, $E_g \approx 1.42 \text{ eV}$ et $E_g + \Delta \approx 1.76 \text{ eV}$), génère dans la bande de conduction une population d'électrons polarisés de spin dans l'axe de l'excitation laser [48]. Ce phénomène a été découvert et étudié au PMC [49].

Dans les pointes GaAs polarisées de spin, le changement de l'hélicité du laser de σ^+ à σ^- s'accompagne du changement de spin du photo-courant polarisé. C'est l'un des résultats les plus attractifs pour les injecteurs de spin GaAs - la polarisation du courant tunnel peut être contrôlée optiquement - le résultat étant que les informations topographiques et magnétiques peuvent être mesurées simultanément à l'inverse des injecteurs métalliques magnétiques. Dans les injecteurs GaAs, l'aimantation totale des électrons injectés est négligeable puisque leur densité est faible comparée à celle des injecteurs métalliques. Par conséquent, il n'y a pas de perturbation magnétique significative de la surface étudiée. Ces avantages ont également été reconnus par les groupes travaillant avec pointes magnétiques SPSTM [2].

Sous des conditions de pompage optique dans un semiconducteur, des photoélectrons sont créés avec une polarisation de spin initiale définie le long de l'axe z de la lumière d'excitation, donnée par l'équation :

$$P_i = \frac{g_+ - g_-}{g_+ + g_-} \quad (3.1)$$

P_i est égale à ± 0.5 dépendant de l'hélicité (σ^+ , σ^-) de l'excitation laser.

g_{\pm} sont des facteurs proportionnels à la puissance de l'excitation laser et définissent les vitesses de création des spins de l'électron $+$ ou $-$.

Pour une couche semiconductrice passivée, les recombinaisons de surface sont limitées, et le taux de la polarisation de spin est donné par :

$$P = P_i \frac{T_1}{T_1 + \tau} = P_i \frac{\tau_s}{\tau} \quad (3.2)$$

où :

- T_1 le temps de relaxation de spin,
- τ la durée de vie de l'électron dans l'échantillon,
- τ_s la durée de vie moyenne du spin, donnée par :

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{T_1} \quad (3.3)$$

sous l'effet conjoint de la recombinaison et de la relaxation du spin.

Le degré de la polarisation circulaire de la luminescence est définie par :

$$\mathcal{P} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (3.4)$$

où I_{\pm} est l'intensité de la composante polarisée σ^{\pm} de la luminescence donnée par :

$$|\mathcal{P}| = |P_i| P \quad (3.5)$$

Dans les substrats non passivés, la recombinaison de surface introduit des variations spatiales de concentration et de polarisation d'électrons et modifie la durée de vie électronique effective, et par conséquent la polarisation de spin électronique. La polarisation des électrons de spin dans le GaAs peut être supérieure à 20 %.

Les concentration d'électrons n_{\pm} de spin $\pm 1/2$ sont déterminées par les équations de diffusion ambipolaires suivantes :

$$(g_+ + g_-)\varphi(x, y)\alpha e^{-\alpha z} - \frac{(n_+ + n_-)}{\tau} + D\Delta((n_+ + n_-)) = 0 \quad (3.6)$$

$$(g_+ - g_-)\varphi(x, y)\alpha e^{-\alpha z} - \frac{(n_+ - n_-)}{\tau_s} + D\Delta((n_+ - n_-)) = 0 \quad (3.7)$$

$\varphi(x, y)$ décrit la dépendance latérale de l'intensité du laser,
 α est le coefficient d'absorption du matériau à l'énergie d'excitation,
 Δ est l'opérateur Laplacien.

On définit :

$$\begin{aligned} L &= \sqrt{D\tau} \quad \text{longueur de diffusion de l'électron,} \\ L_s &= \sqrt{D\tau_s} \quad \text{longueur de diffusion du spin.} \end{aligned} \quad (3.8)$$

D est la constante de diffusion. Les vitesses de recombinaison en surface sont données par :

$$-D \frac{\delta(n_+ \pm n_-)}{\delta \vec{u}} = S(n_+ \pm n_-)\vec{u} \quad (3.9)$$

avec :

$$\begin{aligned} \vec{u} &\text{ la normale à la surface,} \\ S &\text{ vitesse de recombinaison de surface.} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Les valeurs typiques de τ et de S sont données sur le tableau 3.2 paragraphe 3.5.3 pour des concentrations d'accepteurs N_A variant entre 10^{17} et 10^{19} cm^{-3} , et seront utilisées pour les calculs du taux de polarisation de spin et de la concentration des électrons au sommet de la pointe.

3.5.3 Investigations optiques des propriétés de la pointe

Un système de micro-luminescence a été utilisé pour le contrôle de la focalisation du laser sur la surface arrière de la pointe, et pour la détection de la polarisation de la luminescence au niveau du spot d'excitation. Le laser d'excitation à 1.59 eV est focalisé par un objectif de microscope, à un diamètre de focalisation de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$, i. e. plus faible que la dimension de la base de la pointe ($4\text{ }\mu\text{m}$). Le système utilisé permet de prendre des images de l'émission lumineuse avec une résolution spatiale inférieure au micromètre.

La figure 3.24 est l'image de la photoluminescence de la pointe à proximité du gap. L'émission de la pointe est clairement visible et sa forme est similaire à la forme de la pointe. Le spot laser est révélé par une intensité importante au centre de l'émission de la pointe (couleur marron). Le cantilever est également visible à travers la luminescence guidée et émise par la couche fine de GaAs jusqu'aux bords, permettant ainsi de délimiter les dimensions du cantilever. Cette image de photoluminescence correspond au cliché MEB de la pointe située au bout du cantilever (Fig.3.23(b)), et permet un contrôle précis du signal de luminescence.

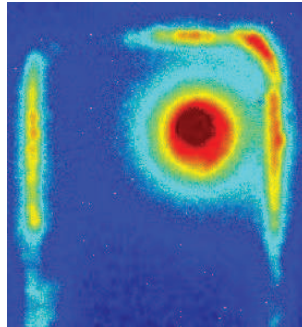


FIGURE 3.24 – Image de la luminescence de la pointe. On distingue de manière très claire (couleur marron) le faisceau d'excitation, entouré (couleur rouge) par l'émission de la pointe. Les bords du cantilever sont matérialisés par la lumière guidée dans la fine couche de GaAs.

Afin d'estimer la polarisation des photoélectrons polarisés de spin et leur concentration au sommet de la pointe, et étant donné le faible taux de polarisation de la luminescence qui est de l'ordre de 1 %, le PMC a utilisé une procédure qui consiste en une comparaison avec des substrats GaAs planaires dopés p, non passivés dans lesquels les effets parasites sont négligeables. Dans ce cadre, j'ai déposé par HVPE une couche de GaAs non passivée, dopée p, d'une épaisseur de $3\text{ }\mu\text{m}$ sur des substrats GaAs (100), de surface de 1 cm^2 . Ces croissances ont été procèssées dans le même réacteur configuration 3 pouces du LASMEA. La concentration du dopage a été calibrée par des mesures d'effet Hall, effectuées par THALES R&T (Tab.3.1). Les valeurs mesurées sont typiques pour le dopage p^+ de GaAs [50]. Ensuite, le PMC a utilisé la procédure suivante : i/ les

valeurs de T_1 et de τ des pointes correspondent aux valeurs des substrats planaires avec un taux de dopage identique à celui des pointes. Puisque la vitesse de l'incorporation des accepteurs est plus importante pour les faces (110) de la pointe par rapport à celle du substrat (100), N_A est évalué à partir du spectre de luminescence, ii/ la concentration des électrons et la polarisation au sommet de la pointe sont estimées par la résolution numérique des équations 3.6 et 3.7, iii/ un traitement numérique similaire permet finalement d'estimer l'importance des effets parasites.

échantillon	dopage (cm^{-3})	mobilité des trous (cm^2/Vs)
C	1.9×10^{17}	204
M	2.7×10^{17}	176
J	8×10^{17}	139
H	1.2×10^{18}	113
F	4×10^{18}	82
D	1.1×10^{19}	58

TABLE 3.1 – Taux de dopage Zn et mobilité des trous d'une série de films GaAs de 3 μm d'épaisseur déposés par HVPE sur des substrats GaAs (100). La pointe étudiée a été obtenue dans les conditions de croissance GaAs :Zn de l'échantillon J.

Les spectres de luminescence (Fig.3.25(b)), ont été effectués avec un laser d'une densité d'énergie inférieure à $10^4 \text{ W}/\text{cm}^2$, afin d'éviter un échauffement de la pointe. Les spectres de photoluminescence (*PL*) des couches planaires GaAs (100) dopées p^+ sont donnés sur la figure 3.25. Il a été vérifié que l'intensité du laser d'excitation était suffisamment faible afin que le spectre soit indépendant de la puissance du laser. Pour des échantillons relativement purs (non dopés), le spectre *PL* est dominé par des transitions bandes à bandes, avec une valeur maximale proche du gap $E_g=1.42 \text{ eV}$. Lorsque la concentration des accepteurs augmente i.e, augmentation du taux de dopage p, les recombinaisons bandes à accepteurs deviennent prédominantes, le gap effectif du semi-conducteur diminue [51]. Par conséquent, un shift en énergie du sommet du spectre de PL vers les basses énergies est clairement observé.

La pointe et l'échantillon GaAs (100) J ont été procédés dans les mêmes conditions de croissance dopée Zn. Cependant, le spectre de PL de la pointe est décalé vers les basses énergies par rapport au spectre PL de la couche GaAs (100) J. En fait, le taux de dopage N_A de la pointe s'avère être supérieur à celui de la couche GaAs (100) J. Un effet similaire d'anisotropie d'incorporation du Zn a été observé par Berger et al. [52] dans une croissance InP. L'incorporation du Zn est plus importante dans la direction (110) que dans la direction (100). Ce résultat est cohérent avec le nôtre, puisque nos pointes sont délimitées essentiellement par des faces de type $\{011\}$, ce qui explique un dopage plus important de la pointe comparé au dopage du substrat GaAs (100) J procédés dans les mêmes conditions de croissance. Le spectre PL de la pointe est en fait similaire à celui de la couche GaAs (100) D. Une différence entre les deux spectres est observée au

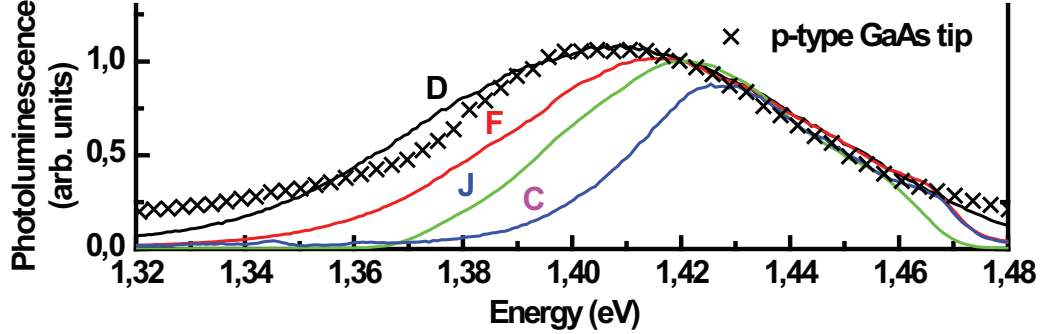


FIGURE 3.25 – Spectres de la photoluminescence de la pointe sous un laser focalisé à un diamètre de $2\ \mu\text{m}$ et une énergie $1.59\ \text{eV}$ à $300\ \text{K}$. Comparaison entre le spectre de luminescence au niveau du centre de la pointe, avec les spectres de photoluminescence des couches de GaAs dopées Zn avec un taux situé entre 10^{17} et $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$.

niveau des basses énergies où le spectre PL de la pointe est au dessus de celui du spectre PL de l'échantillon J, suggérant la présence de niveaux accepteurs plus profonds que le Zn. Le candidat le plus probable est l'atome de Ga antisite (énergie de liaison de $0.08\ \text{eV}$). Mihara et al. [53] attribuent ce type de transition à une stoechiométrie riche Ga.

Ces résultats sont illustrés sur la figure 3.26 représentant la courbe de variation des pics de luminescence en fonction de la concentration en accepteurs N_A . Le taux de dopage de la pointe GaAs est estimé à plus $5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$. La valeur estimée du temps de recombinaison τ est prise de la littérature et elle est égale à $0.6\ \text{ns}$ (Tab.3.2). Le temps de relaxation du spin est calculé à partir de la mesure de la polarisation de l'échantillon D qui est de l'ordre de $10\ \%$ pour $h\nu > 1.39\ \text{eV}$. En utilisant les équations 3.6 et 3.7, T_1 est calculé $\approx 0.17\ \text{ns}$. Ces résultats sont comparables avec d'autres résultats de mesures obtenus sur des substrats dopés similairement [53].

pointe	dopage (cm^{-3})	τ (ns)	S (cm/s)	D (cm^2/s)	L (μm)	T_1 (ps)	L_s (μm)	$P_{el,apex}$ (%)	n_{tip} (cm^{-3})
D	10^{19}	0.6	10^7	25	1.2	170	0.57	43.7	6.6×10^{12}
H	10^{18}	2.6	7×10^6	37	3.1	340	1.05	41.5	2.9×10^{13}
C	10^{17}	19	5×10^6	75	11.9	250	1.4	40.9	1.4×10^{14}

TABLE 3.2 – Analyses des résultats expérimentaux obtenus sur les couches planaires de GaAs (100) dopées Zn permettant l'estimation de la polarisation du spin des électrons $P_{el,apex}$ et de la concentration relative des électrons n_{tip} au sommet des pointes polarisées en fonction de différents niveaux de dopages. τ d'après [54], S d'après [55], D d'après [50].

La mesure du taux de polarisation de la luminescence est faible, de l'ordre de $1\ \%$, dû à des phénomènes parasites i.e., réflexions lumineuses dans la pointe. Cependant,

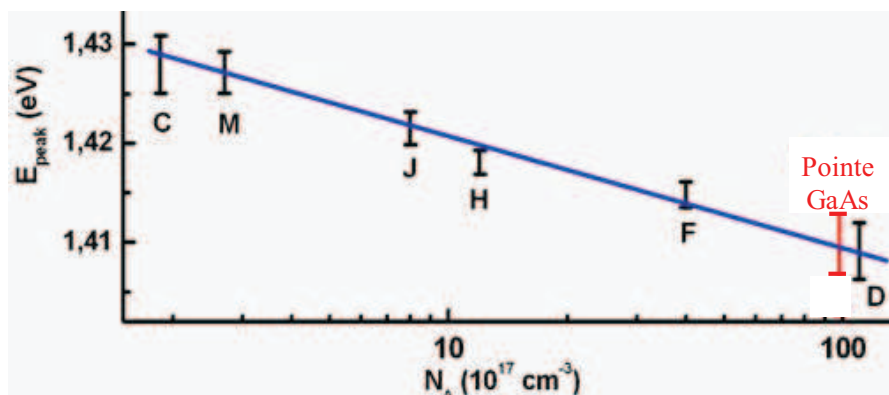


FIGURE 3.26 – Effet du dopage sur la luminescence de couche fines de GaAs (100) dopées p^+ . Dépendance de la position en E du pic de photoluminescence en fonction de la concentration des accepteurs. Le pic de luminescence de la pointe est en couleur rouge. La concentration des accepteurs dans la pointe est en haut du palier 10^{18} cm^{-3} .

la résolution numérique des équations 3.6 et 3.7, a permis d'estimer la polarisation de spin des électrons à un taux de 40 % pour un dopage variant de 10^{17} à 10^{19} cm^{-3} . La concentration des électrons au sommet de la pointe diminue avec l'augmentation du taux de dopage jusqu'à atteindre une valeur de 10^{14} cm^{-3} pour $N_A = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tab.3.2). Il serait donc nécessaire de baisser le taux de dopage de la pointe pour augmenter la concentration des électrons de spin à son apex.

3.6 Bilan

La croissance sélective de pointes GaAs sur des substrats GaAs (100) contenant des ouvertures circulaires a été démontrée. Nous avons réalisé des tapis de pointes GaAs délimitées par quatre faces de type $\{011\}$ et quatre faces de type $\{111\}_B$ en 5 minutes de croissance. Les pointes sont de $3\ \mu\text{m}$ de hauteur et $4\ \mu\text{m}$ de largeur. Des pointes ont été par suite déposées par croissance sélective sur des substrats cantilevers GaAs/Ga_{0.51}In_{0.49}P pour les tests de génération de photo-courant polarisé de spin effectués par l'Ecole Polytechnique de Palaiseau. Afin d'estimer la polarisation au sommet de la pointe, D. Paget et al. du PMC ont utilisé une procédure numérique qui repose sur une comparaison entre la pointe et des couches planaires GaAs. Dans ce cadre, j'ai effectué des dépôts GaAs dopés Zn sur des substrats GaAs (100). Différentes concentrations de dopage ont été testées et étalonnées par effet Hall. Le spectre de photoluminescence de la pointe est apparue décalé vers les basses énergies par rapport à l'échantillon GaAs (100) procédé dans les mêmes conditions. Ceci a été attribué à la différence entre le taux de dopage N_A de la pointe et celui de la couche planaire GaAs. L'incorporation du Zn est plus importante dans les directions $\{011\}$ que dans la direction (100) [52], et ceci est cohérent avec la morphologie de nos pointes délimitées par des faces de type $\{011\}$. Des caractérisations optiques de la pointe nous ont permis d'évaluer son taux de dopage à plus de $5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$. Il a été également estimé, en tenant compte des effets de réflexion de la lumière au niveau des faces de la pointe, que pour un taux de dopage $N_A = 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, la concentration des électrons proche de l'apex serait de $10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ et la polarisation de spin de l'ordre de 40 %. Il serait donc nécessaire de baisser le taux de dopage de la pointe pour augmenter la concentration des électrons de spin proche de son apex.

L'étude devrait être reprise avec le PMC et l'IEMN de Lille sur des patchs cantilevers de GaAs. Les pointes seront synthétisées par croissance sélective sur ces patchs, en visant des dopages Zn plus faibles de $10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ comme mesurés sur l'orientation (100), ce qui devrait conduire aux concentrations optimum en configuration de pointes.

Bibliographie

- [1] **group websites** : <http://www.tcd.ie/Physics/Nanomag/index.php>,
<http://www.phy.ohiou.edu/~asmith/>, <http://www.mpi-halle.mpg.de/~wme1/>.
- [2] **M. Bode** - Reports on Progress in Physics 2003, Vol. 66, pp. 523.
- [3] **M. W. J. Prins ; R. Jansen ; H. van Kempen** - Physical Review B 1996, Vol. 53, pp. 8105.
- [4] **C. C. Shen ; K. P. Pande ; G. L. Pearson** - Journal of Applied Physics 1982, Vol. 53, pp. 1236.
- [5] **M. Y. Jung ; D. W. Kim ; S. S. Choi ; Y. Kim ; Y. Kuk ; K. C. Park ; J. Jang** - Thin Solid Films 1997, Vol. 294, pp. 157.
- [6] **D. Resnik ; D. Vrtacnik ; U. Aljancic ; M. Mozek ; S. Amon** - Microelectronics Journal 2003, Vol. 34, pp. 591.
- [7] **D. F. Takeuti ; M. N. Tirolli ; C. L. Danieli ; M. A. R. Alves ; E. S. Braga ; P. H. L. de Faria** - Microelectronics Journal 2007, Vol. 38, pp. 31.
- [8] **M.A.R. Alves ; D.F. Takeuti ; E.S. Braga** - Microelectronics Journal 2005, Vol. 36, pp. 51.
- [9] **C. Beuret ; Ph. Niedermann ; U. Staufer ; N. F. de Rooij** - Microelectronic Engineering 1998, Vol 41/42, pp. 543.
- [10] **S.E. Huq ; G.H. Grayer ; S.W. Moon ; P.D. Prewett** - Materials Science and Engineering B51 1998, pp. 150.
- [11] **J. C. Mabry ; T. Yau ; H. Yap ; J. D. Green** - Ultramicroscopy 2002, Vol. 91, pp 82.
- [12] **A. van Zuuk ; C. Th. H. Heerkens ; A. H. V. van Veen, T. F. Teepe ; M. J. Wieland ; O. Groening ; P. Kruit** - Microelectronic Engineering 2004, Vol. 73-74, pp. 106.
- [13] **G. Villanueva ; J. A. Plaza ; A. Sánchez-Amores ; J. Bausells ; E. Martínez ; J. Samitier ; A. Errachid** - Materials Science and Engineering C 2006, Vol. 26, pp. 164.
- [14] **S. Gomez ; R.J. Belen ; M. Kiehlbauch ; E.S. Aydil** - Journal of Vacuum Science and Technology 2004, A 22, pp ; 606.
- [15] **Y. B. Gianchandani ; K. Najafi** - Journal of Microelectromechanical Systems 1992, 1 (2), pp. 77.

- [16] **C. C. Tin ; T. H. Lin ; Y. Tzeng** - Journal of the Electrochemical Society 1991, 138 (10), pp. 3094.
- [17] **S. Heisig, E. Oesterschulze** - Applied Physics A 1998, Vol. 66, S385-S390.
- [18] **S. Khalfallah ; C. Gorecki ; J. Podlecki ; M. Nishioka ; H. Kawakatsu ; Y. Arakawa** - Applied Physics A 2000, Vol. 71, pp. 223.
- [19] **C. Gorecki ; S. Khalfallah ; H. Kawakatsu ; Y. Arakawa** - Sensors and Actuators A 2001, Vol. 87, pp. 113.
- [20] **H. Lizhong ; S. Jie ; M. Qingduan ; S. Yingmei ; Z. Yu** - Journal of Crystal Growth 2002, Vol. 240, pp. 98.
- [21] **H. Lizhong ; Z. Hongzhi ; W. Zhijun ; S. Jie ; Z. Yu ; L. Xiuping** - Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 271, pp. 46.
- [22] **Z. Hongzhi ; H. Lizhong ; T. Yichun ; S. Xiaojuan ; L. Xiuping ; P. Shi** - Journal of Crystal Growth 2006, Vol. 295, pp. 16.
- [23] **C. J. Huang ; J.-R. Chen ; S. P. Huang** - Mater. Chem. Phys. 2001, Vol. 71, pp. 78.
- [24] **G. Zhang ; K. Balakrishnan ; T. Koyama ; M. Kumagawa ; Y. Hayakawa** - Journal of Crystal Growth 2003, Vol 256, pp. 243.
- [25] **A. Ueta ; T. Shimozawa ; A. Avramescu ; I. Suemune ; H. Machida ; N. Shimoyama** - Journal of Crystal Growth 2000, Vol. 221, pp. 425.
- [26] **I. Hayashi ; T. Ae ; M. Koyanagi** - Journal Inst. Electron. Inform. and Commun. Eng. 1992, Vol. 75, pp. 951.
- [27] **D. Chithrani ; R. L. Williams ; J. Lefebvre ; P. J. Poole ; G. C. Aers** - Physica E 2004, Vol. 21, pp. 290.
- [28] **G. Costantini ; A. Rastelli ; C. Manzano ; P. Acosta-Diaz ; G. Katsaros ; R. Songmuang ; O. G. Schmidt ; H. v. Kanel ; K. Kern** - Journal of Crystal Growth 2005, Vol. 278, pp. 38.
- [29] **D. Bimberg ; N. Ledentsov** - Journal of Physics : Condensed Matter 2003, Vol. 15, R1063.
- [30] **P. Michler ; A. Kiraz ; C. Becher ; W. V. Schoenfeld ; P. M. Petroff ; L. D. Zhang ; E. Hu ; A. Imamoglu** - Science 2000, Vol. 290, pp. 2282.
- [31] **Z. L. Yuan ; B. E. Kardynal ; R. M. Stevenson ; A. J. Shields ; C. J. Lobo ; K. Cooper ; N. S. Beattie ; D. A. Ritchie ; M. Pepper** - Science 2002, Vol. 295, pp. 102.
- [32] **H. Heinecke ; A. Brauers ; F. Grafahrend ; C. Plass ; N. P. utz ; K. Werner ; M. Weyers ; H. L. uth ; P. Balk** - Journal Crystal Growth 1986, Vol. 77, pp. 303.
- [33] **M. A. Alam ; R. People ; E. Isaacs ; C. Y. Kim ; K. Evans-Lutterodt ; T. Siegrist ; T.L. Pernell ; J. Vandenberg ; S. K. Sputz ; S. N. G. Chu ; D. V. Lang ; L. Smith ; M. S. Hybertsen** - Applied Physics Letters 1999, Vol. 74, pp. 2617.

- [34] **O. Kayser** - Journal of Crystal Growth 1991, Vol. 107, pp. 989.
- [35] **K. Kumakura ; K. Nakakoshi ; M. Kishida ; J. Motohisa ; T. Fukui ; H. Hasegawa** - Journal of Crystal Growth 1994, Vol. 145, pp. 308.
- [36] **F. Olsson ; T. Zhu ; G. Mion ; S. Lourdudoss** - Journal of Crystal Growth 2006, Vol. 289, pp. 24.
- [37] **Y.T. Sun ; E. R. Rodriguez Messmer ; D. Soderstrom ; D. Jahan ; S. Lourdudoss** - Journal of Crystal Growth 2001, Vol. 225, pp. 9.
- [38] **S. H. Jones ; L. K. Seidel ; K. M. Lau ; M. Harold** - Journal of Crystal Growth 1991, Vol. 108, pp. 73.
- [39] **Y. Nagamune ; S. Tsukamoto ; M. Nishioka ; Y. Arakawa** - Journal of Crystal Growth 1993, Vol. 126, pp. 707.
- [40] **I. Yamakawa ; R. Oga ; Y. Nonogaki ; Y. Fujiwara ; Y. Takeda ; A. Nakamura** - Journal of Crystal Growth 2002, Vol. 241, pp. 85.
- [41] **G. J. Bauhuis ; P. Mulder ; H. van Kempen** - Journal of Crystal Growth 2002, Vol. 240, pp. 104.
- [42] **N. Kobayashi ; T. Makimoto ; Y. Horikoshi** - Japanese Journal of Applied Physics 1985, Vol. 24, L962.
- [43] **W. K. Chen ; J. C. Chen ; J. F. Chen ; C. R. Wie ; P. L. Liu ; D. M. Hwang** - SPIE, Vol. 1144, Indium Phosphide and Related Materials for Advanced Electronic and Optical Devices, 1989.
- [44] **R. Oga ; S. Yamamoto ; I. Ohzawa ; Y. Fujiwara ; Y. Takeda** - Journal of Crystal Growth 2002, Vol. 237-239, pp. 239.
- [45] **P. Kitslaar ; M. Strassner ; I. Sagnes ; E. Bourhis ; X. Lafosse ; C. Ulysse ; C. David ; R. Jede ; L. Bruchhaus ; J. Gierak** - Microelectronic Engineering 2006, Vol. 83, pp. 811.
- [46] **L. Marty, A. Iaia ; M. Faucher ; V. Bouchiat ; C. Naud ; M. Chaumont ; T. Fournier ; A.M. Bonnot** - Thin Solid Films 2006, Vol. 501, pp. 299.
- [47] **R. M. Ramdani ; E. Gil ; Y. Andre ; A. Trassoudaine ; D. Castelluci ; D. Paget ; A. C. H. Rowe ; B. Gérard** - Journal of Crystal Growth 2007, Vol. 306, pp. 111.
- [48] **F. Meier ; B. P. Zakharchenya** - Optical Orientation in Solids, Eds, 1984, North Holland, Amsterdam.
- [49] **G. Lampel** - Physcal Review Letters 1968, Vol. 20, pp.491.
- [50] **J. R. Lowney ; H. S. Bennet** - Journal Applied Physics 1991, Vol. 69, pp. 7102.
- [51] **M. S. Feng ; C. S. Ares Fang ; H. D. Chen** - Materials Chemistry and Physics 1995, Vol. 42, pp. 143.
- [52] **PR.Berger ; C. SNG ; RA. Logan ; E. Byrne ; D. Coblentz ; J. Lee ; Ha NT ; NK Dutta** - Journal Applied Physics 1993, Vol. 73, pp. 4095.
- [53] **M. Mihara ; M. Mannoh ; K. Shinozaki ; S. Naritsuka ; M. Ishii** - Japanese Journal of Applied Physics 1986, Vol. 25, L611.

- [54] **R. J. Nelson ; R. G. Sobers** - Journal of Applied Physics 1978, Vol. 49, 6103.
- [55] **H. Ito ; T. Ishibashi** - Journal of Applied Physics 1994, Vol. 33, 88.

Chapitre 4

Synthèse de nanofils GaAs par HVPE

4.1 Introduction : des nanofils par HVPE ?

Dans les chapitres précédents, nous avons façonné des objets 3D par croissance sélective à l'échelle micrométrique, puis sur des ouvertures sub-micrométriques. Se posait la question de la synthèse de véritables nano-objets, ou plus exactement d'objets 1D comme des nanofils (NWs : nanowires) par HVPE.

Est-il possible de synthétiser des NWs par HVPE, et comment est venue cette idée ?

Au début de ma thèse, la réalisation de NWs ne faisait pas partie de nos préoccupations, car la littérature reportait des températures de croissance « basses », de l'ordre de 100 °C en dessous de la température de croissance pleine plaque, pour la réalisation de NWs par les technique MOVPE ou MBE. Rapportée à la croissance HVPE de GaAs, cela signifierait de travailler avec une température de procédé comprise entre 600 °C et 630 °C, ce qui est impossible. Nous rappelons que pour une température inférieure à 700 °C, la déchloruration (décomposition du précurseur de croissance de l'élément III) est limitée, ce processus étant thermiquement activé. De plus, nous ne disposions pas de moyens techniques de préparation et de structuration de surface pour pouvoir mettre en place un projet d'étude approfondie pour le façonnage de ces nano-objets. En effet, le plus difficile à mettre en œuvre semblait être l'organisation d'un catalyseur en surface du substrat, nécessaire à la croissance de NWs sur substrats non masqués. Ce point sera détaillé par la suite. Alors comment est venue cette idée ?

Dans le cadre du projet « SPINJECT », le III-V Lab de THALES R&T avait pour mission la fourniture de substrats masqués. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, ces substrats partiellement masqués contiennent des ouvertures circulaires servant de support pour la croissance sélective de pointes GaAs. Sur ce type de substrat, il est impératif d'avoir une bande témoin non masquée d'une largeur de l'ordre du millimètre. L'état de surface de cette bande après l'épitaxie témoigne du bon déroulement de la croissance intrinsèque du cristal ou pas, comme vu dans le chapitre 3. Lorsque cette surface est brillante avec un fond lisse, on peut en déduire que la croissance s'est déroulée dans des conditions normales. Il se trouve que l'état de surface de cette bande nue sur beaucoup d'échantillons, était très rugueux quelles que fussent les conditions expérimentales de dépôt, témoignant ainsi d'une croissance anarchique n'obéissant pas aux lois de la cristallogénèse. L'origine de cette mauvaise croissance peut être liée à une pollution du réacteur, à une erreur lors de l'expérimentation ou bien à la qualité de préparation des substrats. Pour identifier l'origine de ce problème, nous avons décidé que pour chaque expérience de croissance sélective, il fallait introduire dans le réacteur en plus du substrat masqué, un substrat GaAs nu non masqué d'une surface de l'ordre de 1 cm². L'objectif étant la comparaison après épitaxie de la surface de la bande témoin GaAs du substrat masqué avec celle du substrat GaAs non masqué. Les observations au MEB indiquèrent clairement que les deux premières hypothèses étaient à écarter, à savoir une pollution éventuelle du réacteur et une erreur d'expérimentation. La fi-

gure 4.1 montre après croissance, la différence entre l'état de surface d'un substrat de GaAs nu (Fig.4.1(a)) et de la bande témoin d'un substrat GaAs masqué partiellement (Fig.4.1(b)).

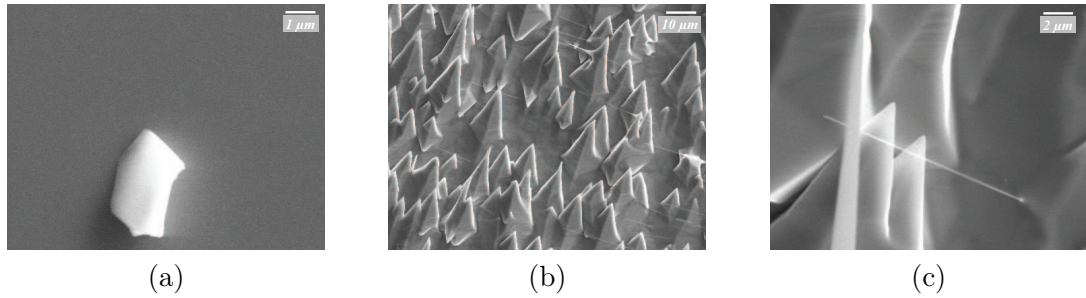


FIGURE 4.1 – Clichés MEB **(a)** de l'état de surface d'un substrat GaAs non masqué, **(b)** de l'état de surface de la bande témoin d'un substrat masqué comportant des écailles orientées d'où partent des NWs et **(c)** du premier NW de GaAs par HVPE synthétisé au LASMEA. $T=715\text{ }^{\circ}\text{C}$, $III/V=5$, $\gamma = 9$ et $t=60\text{ min}$.

Sur le substrat GaAs non masqué, la croissance s'est déroulée normalement avec un état de surface brillant et un fond lisse, à tel point qu'il faut chercher une poussière sur ce substrat afin de pouvoir faire la mise au point au MEB (Fig.4.1(a)). La surface de la bande témoin du substrat masqué est quant à elle rugueuse, comportant des écailles, objets qu'on n'avait jamais observés sur nos substrats auparavant (Fig.4.1(b)), d'où émergent des fils de 10 à 20 μm de long et de très petit diamètre. Nous pouvons attribuer la croissance de ces NWs à la présence d'impuretés métalliques sur la surface polluée des substrats. Ces impuretés ont pu être incorporées lors du processus de dépôt du film diélectrique par PECVD sur les substrats, et/ou lors de l'attaque ou gravure de ce film. Les impuretés métalliques ont joué le rôle de catalyseurs à une croissance rapide, en tout cas plus rapide que la croissance planaire par condensation, d'objets nanométriques présentant des rapports surface/volume importants. Compte tenu de ce qui est connu par ailleurs sur la croissance de nanofils GaAs, nous pouvons anticiper sur la nature chimique des impuretés catalyses, probablement de l'or, puis émettre l'hypothèse d'un procédé de type VLS ou Vapour Liquid Solid pour la croissance des nano-objets, impliquant un alliage liquide Au-Ga en surface de substrat, puis un processus de solidification à vitesse rapide. La figure 4.1(c) est le cliché du premier nanofil fabriqué de manière non intentionnelle au LASMEA. Ainsi, même si le problème de pollution des substrats masqués nous a fait perdre beaucoup de temps (huit mois) dans le cadre des objectifs fixés pour « SPINJECT », il reste néanmoins que sans ce problème nous n'aurions jamais pensé à la possibilité de synthétiser des nanofils par HVPE.

Dans ce chapitre, nous commençons par dresser un état de l'art des procédés de croissance de nanofils III-V par croissance sélective (sans catalyseur) ou par croissance assistée par catalyseur dite VLS, voire VSS (Vapour Solid Solid). Les procédés de crois-

sance les plus répandus pour les III-V conventionnels (hors nitrures) sont bien entendu la MOVPE et la MBE (et relatifs GSMBE et CBE). Si l'on analyse les travaux portant sur la synthèse de nanofils III-V depuis l'émergence de ce sujet d'étude (début des années 2000), la MOVPE semble se détacher comme la plus prometteuse pour la synthèse de réseaux de nanofils semiconducteurs pour les III-V (voir paragraphes 4.2.1 et paragraphes 4.2.2). De plus, les process MOVPE sont déjà calibrés pour une production industrielle de masse. Mais nous allons voir qu'en la matière, la HVPE pourrait s'avérer comme un outil alternatif pour la synthèse de nanofils de longueur inégale et de qualité cristallographique optimale. Ceci étant encore du à la physique de la croissance HVPE, liée à une décomposition très rapide des précurseurs chlorés.

4.2 Synthèse de nanofils III-V (2000-2009)

4.2.1 Croissance sélective (sans catalyseur)

Le nanofil est un objet 1D dont le diamètre varie de quelques nanomètres jusqu'à quelques dizaines de nanomètres, et dont la longueur varie de quelques micromètres (III-V) à quelques millimètres (Si). Les nanofils seront les briques de base de futurs composants de transport électronique [1], de l'optoélectronique [2] et de la spintronique [3, 4]. Leur rapport surface/volume fait d'eux des candidats idéaux en tant que capteurs ou détecteurs, pour des applications en environnement, biologie ou médecine. Le premier challenge concernant la synthèse de nano-objets est le contrôle de leur morphologie avec un diamètre uniforme de la base au sommet du nanofil, et une structure cristallographique homogène. Il est également nécessaire de contrôler la densité des nanofils ainsi que leurs position. Ces nanofils sont synthétisés à travers les deux démarches classiques top-down et bottom-up. La démarche top-down est basée sur la photolithographie [5] et l'approche bottom-up consiste soit en une croissance sélective (SA : Selective Area), soit en une croissance catalytique VLS.

De remarquables champs de nano-piliers hexagonaux de GaAs [6] et d'InAs [7] ont été obtenus par SA-MOVPE. Le procédé nécessite une préparation de la surface du substrat avec une étape préliminaire de masquage par un film diélectrique, dans lequel sont gravées des ouvertures circulaires périodiques de 50 à 200 nm de diamètre afin de pouvoir contrôler la position et le diamètre des nanofils. Les nano-piliers ainsi obtenus sont délimités par six faces de type $\{110\}$ sur les flancs et un plan $\{111\}_B$ au sommet. La vitesse de croissance des piliers est supérieure d'un facteur 7 à celle d'une surface référence (001) non masquée dans les mêmes conditions de croissance. Cependant, elle reste faible de l'ordre de $5 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$. L'avantage majeur de la croissance sélective est d'empêcher la croissance pleine plaque par l'utilisation du masque diélectrique. La hauteur des NWs est uniforme et inversement proportionnelle à leur diamètre [8]-[13], ce dernier correspondant au diamètre initial de l'ouverture. Cependant, on observe que pour des ouvertures inférieures à 50 nm, les nanofils ne sont plus uniformes ni en diamètre ni en hauteur (Fig.4.2(b)). Ceci est certainement dû à la non uniformité des ouvertures du

masque au préalable, qui peut être surmontée par une optimisation des conditions de la lithographie électronique. On notera également que les nano-piliers sont limités en longueur (en dessous de $6\ \mu\text{m}$) pour 60 minutes de croissance (Fig.4.2(a)).

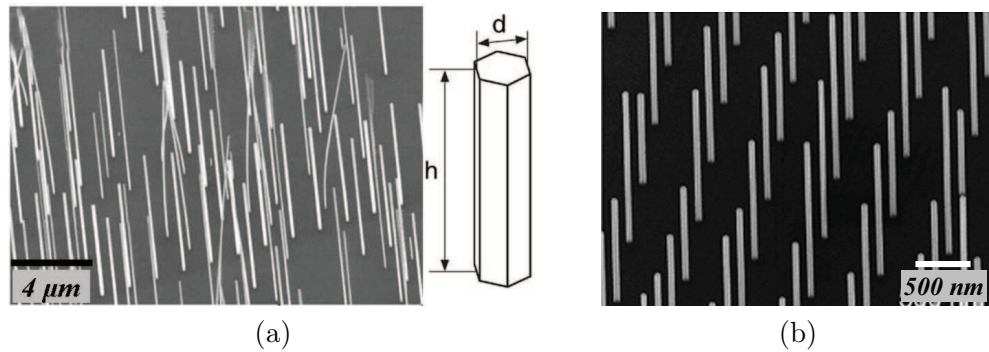


FIGURE 4.2 – Clichés MEB (a) des nanofils de GaAs de $50\ \text{nm}$ de diamètre et $6\ \mu\text{m}$ de hauteur d'après [6], (b) NWs d'InAs de $60\ \text{nm}$ de diamètre et $3\ \mu\text{m}$ de hauteur d'après [7]. Ces nano-piliers sont synthétisés par SA-MOVPE.

Dans l'approche bottom-up pour la fabrication de NWs de semiconducteurs, l'alternative à la croissance sélective est la croissance catalytique vapeur-liquide-solide (VLS) introduite par Wagner et Ellis en 1964 pour la croissance de micro-fils (MWs : Micro-Wires) de Si [14]. Un second travail fondamental a été effectué par Hiruma et al. [8] qui a démontré la faisabilité de la croissance VLS de NWs pour les semiconducteurs III-V.

4.2.2 Croissance avec catalyseur : VLS

Dans une croissance VLS, un métal catalyseur approprié est utilisé pour former un alliage avec les atomes métalliques de la surface du substrat III-V. Durant la croissance, cet alliage est a priori entièrement en phase liquide, introduisant ainsi une interface liquide-solide locale (Fig.4.3(a)). Au niveau de cette interface, la vitesse de croissance est similaire à celle de solidification à partir d'une phase liquide. L'apport de matière première vient de la phase vapeur. Les éléments sont incorporés dans la particule catalytique qui agit comme un germe pour la croissance filamentaire des NWs Fig.4.3(b). Pour être certain de l'état liquide de la particule catalytique, la température de croissance est choisie de manière à être au-dessus de la température de l'eutectique de l'alliage Au-III (Fig.4.3).

On essaie de choisir des alliages à point eutectique bas, ceci afin de pouvoir travailler à des températures de process basses pour limiter la croissance planaire par condensation. En fait, il s'agit de tirer partie d'une grande anisotropie de croissance entre la croissance planaire par condensation et la croissance filaire par solidification.

L'or est le métal catalyseur le plus utilisé pour la VLS de semiconducteurs III-V,

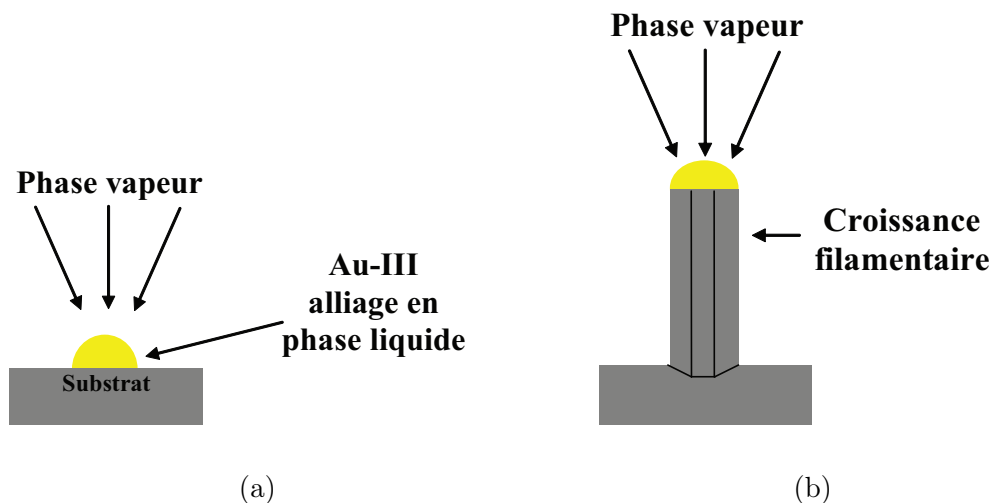


FIGURE 4.3 – Principe de la croissance catalytique VLS. **(a)** Dépôt d'un germe métallique, par exemple de l'or, en surface du substrat, qui va former un alliage liquide (Au-III). **(b)** Apport de matière première depuis la phase vapeur à travers la particule liquide et incorporation au niveau de l'interface liquide solide résultant en une croissance filamenteuse catalytique.

d'une part grâce à la facilité de mise en œuvre de son dépôt, et d'autre part pour la faible température de l'eutectique Au-III. Dans le cas du GaAs, il y a trois eutectiques Au-Ga (Tab.4.1) (Fig.4.4).

Température °C	composition en Ga %		
347.0 ± 0.2	24.8	28.5	29.8
339.4 ± 0.3	31.0	33.6	50
448.6 ± 0.2	50	55.5	66.7

TABLE 4.1 – Eutectiques Au-Ga.

Dans la littérature, trois mécanismes permettant d'expliquer la croissance VLS filamenteuse ont été identifiés, par Bhunia et al. [10] pour la MOVPE et par Plante et LaPierre et al. [11] pour la MBE. Les figures 4.5 (a) et (b) représentent l'adsorption directe des éléments de croissance sur la particule catalytique. Le premier mécanisme consiste en une diffusion à travers le catalyseur (Fig.4.5(a)). Dans le deuxième mécanisme, les ad-espèces diffusent sur la surface du germe avant, soit une désorption, soit une incorporation au niveau de l'interface (Fig.4.5(b)). Le dernier mécanisme d'apport de matière pour la croissance catalytique est le résultat de l'adsorption des espèces depuis la phase vapeur sur la surface du substrat, d'une diffusion par la suite jusqu'à la base du fil, ensuite le long des flancs du fil jusqu'à l'incorporation au niveau de l'interface de croissance (Fig.4.5(c)).

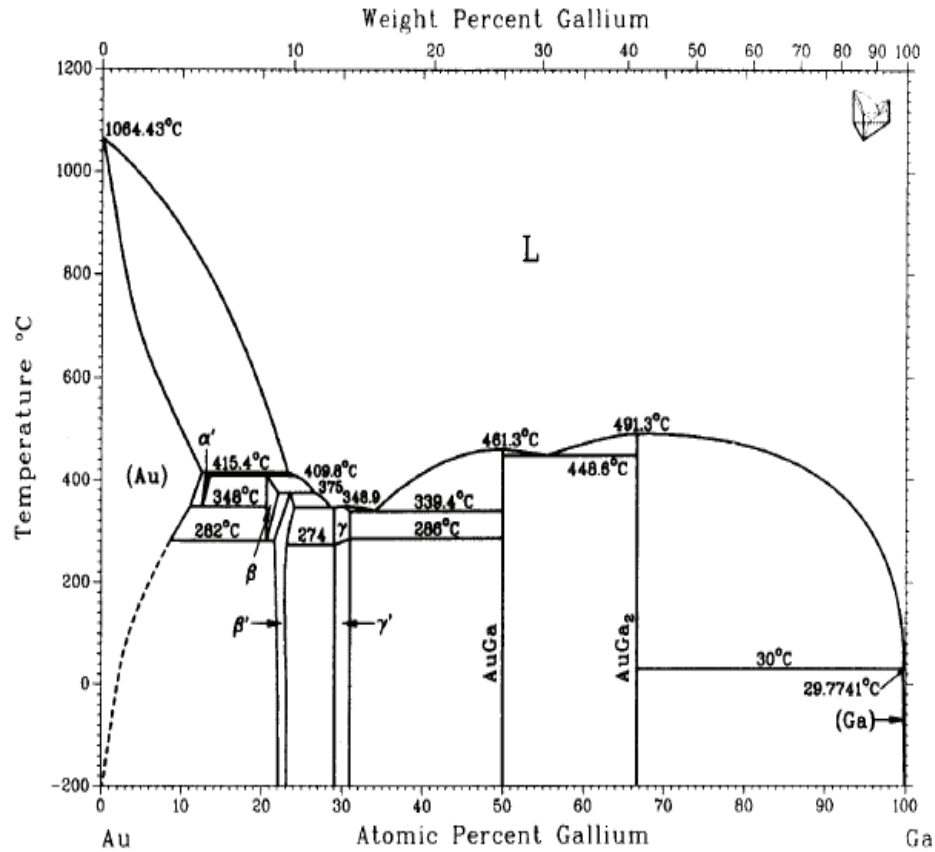


FIGURE 4.4 – Diagramme de phase de l'alliage Au-Ga. D'après [9].

Les premières croissances VLS de nanofils III-V ont été réalisées par MBE [11]-[17], CBE [18, 19] et MOVPE [20]-[26]. Les températures de croissance utilisées sont généralement similaires pour InP et InAs (350-420 °C) [28], alors qu'elles sont différentes pour les NWs de GaAs (de 320 à 620 °C) [27]. Ceci illustre bien que c'est le groupe III qui détermine l'état de la particule catalytique, alors que le groupe V a une influence limitée due à la faible solubilité des éléments du groupe V dans l'or. On peut noter également que la similarité entre la température de croissance des NWs d'InAs et d'InP est compatible avec la réalisation d'hétérostructures InAs/In(As)P dans les NWs, qui a été démontrée par plusieurs groupes [28]-[32]. Des interfaces abruptes entre ces matériaux sont obtenues sans interruption de croissance, résultat de la faible solubilité du groupe V dans le catalyseur. Les vitesses de croissance sont faibles et restent dans l'ensemble inférieures à $12 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$.

La croissance catalytique par MBE et MOVPE est essentiellement gouvernée par le mécanisme de diffusion des ad-espèces sur la surface 2D jusqu'à la base des fils (Fig.4.5(c)). Quel que soit le procédé (MOVPE ou MBE), à basse température (en des-

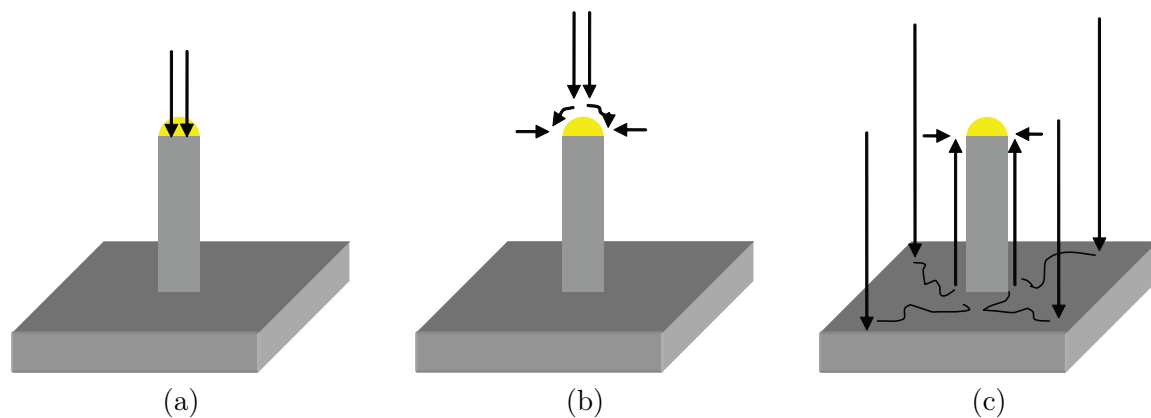


FIGURE 4.5 – Mécanismes de croissance VLS. Apport de matière première depuis la phase vapeur et incorporation au niveau de l'interface liquide solide : (a) à travers la particule catalytique, (b) par adsorption sur la particule et diffusion sur sa surface, (c) adsorption sur la surface du substrat, diffusion dans un premier temps sur la surface 2D jusqu'à la base du fil, et dans un deuxième temps le long du fil.

sous de 400 °C) les NWs sont donc fuselés, avec un diamètre large au niveau de la base du fil et qui se réduit au fur et à mesure qu'on se rapproche du catalyseur au sommet du fil. Ceci est une conséquence directe de la faible longueur de diffusion des ad-espèces en surface. Lorsque la température augmente (de 400 à 520 °C) la longueur de diffusion des ad-espèces augmente, et les NWs deviennent plus fins avec un diamètre uniforme sur toute leur longueur. Cependant, lorsque la longueur des NWs atteint 3 μm , les fils ont tendance à retrouver leur aspect fuselé (Fig.4.6). En effet, cette longueur des fils correspond à la longueur de diffusion limite des ad-espèces. Une augmentation supplémentaire de la température (> 600 °C) augmente la probabilité de désorption des ad-espèces, engendrant une diminution de leur temps de séjour en surface avant désorption (diminution de la longueur de diffusion). En conséquence, les fils obtenus sont à ces températures de hauteur faible (< 2 μm).

Nous reviendrons plus longuement sur les mécanismes impliqués en MOVPE et MBE dans une discussion comparative et critique de la physique de la croissance filamentaire HVPE (voir paragraphe 4.3.3).

Quelle que soit la technique de croissance utilisée en VLS, la particule catalytique joue un rôle prépondérant dans la détermination de la forme et de la position finale des NWs. Plusieurs équipes s'intéressent à l'organisation de l'Au en surface. Ohlsson et al. [35] ont utilisé un aérosol de particules catalytiques sélectionnées en fonction de leur dimension, et ont démontré la possibilité de les manipuler après dépôt par un microscope à force atomique. Une autre méthode consiste à organiser le métal catalyseur sur le substrat par lithographie électronique (EBL : Electron Beam Lithography) [36], ou par lithographie par nano-impression (nanoimprint lithography) [37], suivie d'une évaporation du métal catalyseur puis enlèvement (lift-off).

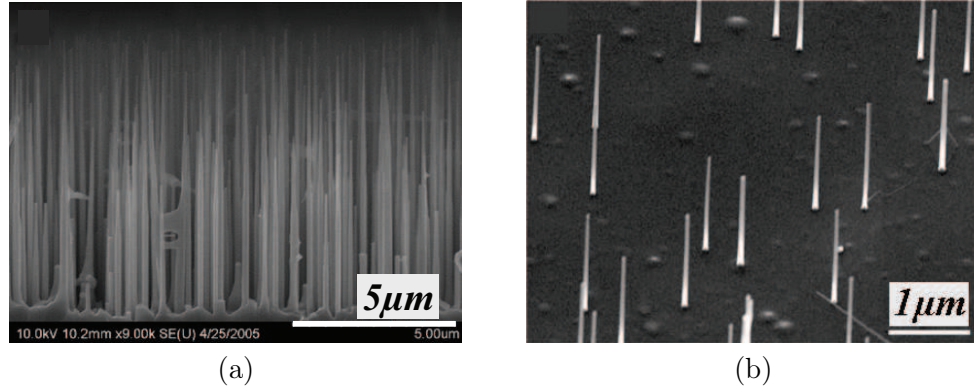


FIGURE 4.6 – Images MEB de NWs fuselés. (a) NWs de GaAs obtenus par MBE à 580 °C, d'après [33]. (b) NWs de GaP obtenus par MOVPE à 450 °C, d'après [34].

A ma connaissance, aucune des trois autres équipes au monde (Chapitre 1) développant la HVPE pour les III-V conventionnels, ne s'est pour l'instant investie dans la croissance de NWs. Il existe des études de synthèse de NWs GaN par HVPE dont je ne parlerai pas ici tant la thermodynamique de la croissance de GaN est différente de celle des III-V classiques. La synthèse « accidentelle » des premiers nanofils de GaAs sur substrats pollués a permis au LASMEA d'être pionnier dans l'investigation de la croissance assistée par catalyseur de nano-objets III-V conventionnels en environnement HVPE.

4.3 Croissance VLS par HVPE

4.3.1 Intérêt et avantages attendus de la HVPE :

Comme nous l'avons vu, les NWs réalisés par MOVPE et MBE sont de longueur limitée (5 μm en moyenne) pour des temps de procédé raisonnables, et souvent fuselés. Ceci est dû aux mécanismes de croissance basés sur un apport de matière première par diffusion d'ad-espèces depuis la surface des substrats et le long des flancs des NWs.

Dans ce contexte, qu'attend-on d'un procédé tel que la HVPE ?

L'observation des premiers NWs réalisés « accidentellement » à 715 °C, un rapport III-V=5 et une sursaturation $\gamma = 9$, a permis d'identifier les mécanismes de croissance impliqués : la longueur exceptionnelle (20 μm) en 7 minutes de croissance, le diamètre des nanofils qui semble demeurer constant depuis leur base jusqu'à leur sommet, semblent plaider pour une incorporation directe des précurseurs de croissance via la particule catalytique. Suivie par une solidification, impliquant bien une interface liquide-solide, seule apte à justifier une vitesse de croissance de 170 $\mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$, puisque

dans les conditions expérimentales testées, la vitesse de croissance par condensation est de $36 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$. A 715°C , nous sommes en régime de croissance limité par la cinétique de déchloruration, laquelle est très rapide pour une telle température. En fait, travailler en HVPE du GaAs entre 700 et 760°C , correspond au régime de croissance optimum où la fréquence de déchloruration est élevée et où les processus de désorption des produits de décomposition et de diffusion de surface sont les mieux activés. Dans cette fenêtre de température, augmenter la pression partielle de GaCl (nous rappelons que nous travaillons en HVPE à apport d'éléments V, ici l'As, à saturation) augmente la vitesse de croissance. En d'autres termes, nous sommes en régime de croissance limité par l'apport de matière première. Une sorte de régime «flux-limited» comme discuté en procédé MBE, à la différence que les quantités de matière première ne sont pas du tout les mêmes entre la HVPE (fort apport) et la MBE (faible apport).

Un tel régime de croissance, non limité par diffusion des ad-espèces, mais limité par l'apport de matière et la cinétique de décomposition des précurseurs de croissance a été démontré pour la croissance de nanofils de Si de longueur millimétrique à partir de di-silane (Si_2H_6) (Lieber et al. [1]). Le groupe de Lieber a été le pionnier de la synthèse de longs NWs ($30 \mu\text{m}$) de semiconducteurs IV Si et Ge en 1998 [38]. La physique de la croissance CVD (Chemical Vapour Deposition) du Si ou du Ge est bien la même que celle de la croissance par HVPE. Lieber et al. ont ainsi produit des NWs de Si de plus de 2 mm de long à une vitesse de croissance VLS de $31 \mu\text{m}\times\text{min}^{-1}$ ($1860 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$) [1].

La HVPE pourrait être le procédé apte à synthétiser des NWs très longs pour les III-V conventionnels à des temps de process viables. A condition de pouvoir se placer dans le régime de croissance limité par l'apport de matière première (à cinétique de décomposition élevée). Ce qui suppose de travailler à des températures inhabituelles pour de la VLS, du moins par rapport aux procédés MOVPE et MBE. De plus la HVPE est un procédé de croissance économique et moins polluant que la MOVPE : $10 \text{ cm}^3\times\text{min}^{-1}$ de précurseurs actifs (HCl sur Ga et AsH_3) contre $300 \text{ cm}^3\times\text{min}^{-1}$ d'arsine en MOVPE, $3 \text{ l}\times\text{min}^{-1}$ de gaz vecteur contre $6 \text{ l}\times\text{min}^{-1}$ en MOVPE.

Des nanofils ultra-longs permettent une augmentation de l'intégration. Par exemple, des réseaux comportant une centaine de transistors *FET* (Field Effect Transistor) ont été réalisés sur un unique nanofil de Si de 2 mm de long [1]. Des nanofils longs sont plus faciles à manipuler, à contacter, à fonctionnaliser. Ainsi, on peut y greffer des molécules chimiques ou bio-chimiques pour la détection de substances telles que des gaz, des polluants, ou encore des cellules du vivant pour des applications biologiques et médicales (détection de cellules cancéreuses [1]). Ces applications sont déjà à l'étude pour le Si. L'avènement de la HVPE devrait permettre de les développer pour les III-V, dont les propriétés de mobilité électronique sont supérieures à celles du Si.

Dans ce contexte, il n'est pas question d'opposer la HVPE à la MOVPE ou à la MBE, mais de la placer comme complémentaire et comme un outil de synthèse capable et efficace pour des objectifs composants et applications identifiés (celles des longs NWs).

Pour les applications traditionnellement visées par les NWs « courts » synthétisés par MOVPE et MBE qui relèvent en majorité de l'optique, les études préliminaires que nous avons réalisées ici (diamètre des nanofils supérieur à 40 nm) ne permettent pas de conclure sur les éventuels avantages de la HVPE sur la technique MOVPE.

Au paragraphe suivant, nous présentons les premières synthèses « intentionnelles » de nanofils de GaAs par HVPE.

4.3.2 Résultats expérimentaux : croissance de nanofils de GaAs par HVPE

Suite à l'obtention « non intentionnelle » des premiers NWs de GaAs par HVPE, nous avons cherché à reproduire l'expérience de croissance filamenteuse tout en restant dans des conditions non optimisées. L'objectif était pour cette première étude de faisabilité, de nous placer dans les conditions des tous premiers essais effectués en MOVPE et MBE. Il est essentiel de comprendre dans cette phase initiale de l'étude comment une croissance de type VLS peut s'installer dans un environnement nouveau, ici un réacteur à murs chauds de type HVPE, avec des précurseurs de croissance chlorés. En d'autres termes, rien ne sera fait pour limiter la croissance planaire par condensation, ce qui permettra d'étudier la compétition entre la croissance planaire et la croissance filamenteuse, plus précisément, de qualifier l'anisotropie de croissance entre les deux régimes. De fait, le choix de favoriser et de conserver le régime de croissance HVPE standard à température supérieure à 700 °C nous place d'emblée dans des conditions réputées non optimales à un régime de croissance filamenteuse, selon l'état de l'art MOVPE et MBE.

Par conditions non optimales, nous entendons également une non structuration des particules de catalyseur sur la surface des substrats, ainsi que le choix d'une orientation initiale non favorable : (100). En effet, les nanofils III-V synthétisés par MOVPE et MBE sont tous d'orientation $(111)_B$, et l'on observe que les premiers fils HVPE sont tous inclinés par rapport à l'orientation du substrat initial (Fig. 4.1(b) et (c)).

4.3.2.1 Préparation des substrats Au-Ga :

Les expériences ont été réalisées sur des substrats GaAs (100) désorientées de 4° dans la direction $(111)_B$ dans le réacteur HVPE configuration trois pouces (Fig.4.7(a)). Sur la surface des substrats, clivés en échantillons de 1 cm², nous avons déposé une couche uniforme i.e., non nano-structurée d'or d'une épaisseur supérieure à 2 nm dans une cellule d'évaporation ultra haut vide à froid. Les substrats ont été par la suite introduits dans le réacteur HVPE où ils ont été portés à la température de croissance de 715 °C sous une atmosphère sous-saturée en arsine afin de favoriser le mouillage de l'Au avec le Ga. Le recuit dure 20 minutes depuis la température ambiante jusqu'à 715 °C. Nous avons effectué des caractérisations des surfaces des substrats avant croissance. La figure 4.7 montre les clichés AFM, mode tapping, de trois surfaces de substrats :

- un substrat référence GaAs (100) (Fig.4.7(a)),
- un substrat GaAs (100) avec deux monocouches d'Au (Fig.4.7(b)),
- un substrat GaAs (100), dépôt de deux monocouches d'Au et recuit de 20 minutes jusqu'à 715 °C (Fig.4.7(c), (d) et (e)).

Sur l'image 4.7(a), on distingue très clairement les marches créées sur la surface par la désorientation des substrats. Le dépôt d'Au a créé une couche rugueuse en surface et les marches ne sont plus visibles (Fig. 4.7(b)). Le recuit de cette couche d'Au uniforme a provoqué une décohésion du film, suivie par une diffusion de l'Au en surface et l'agrégation en particules de diamètres variables (Fig. 4.7(c), (d)). Le recuit de l'Au sur GaAs a été étudié [11],[39]-[43] jusqu'à 500 °C. Les conclusions de ces études sont en accord avec nos observations. Des trous ont même été mis en évidence [39, 42, 43]. L'image 4.7(e) montre la formation de particules avec un diamètre moyen de 100 nm (Fig.4.7(d)), une hauteur moyenne 50 nm (Fig.4.7(e)) et une densité de $6 \mu\text{m}^{-2}$ (Fig.4.7(c)). Ces particules correspondent à la formation d'alliage Au-Ga.

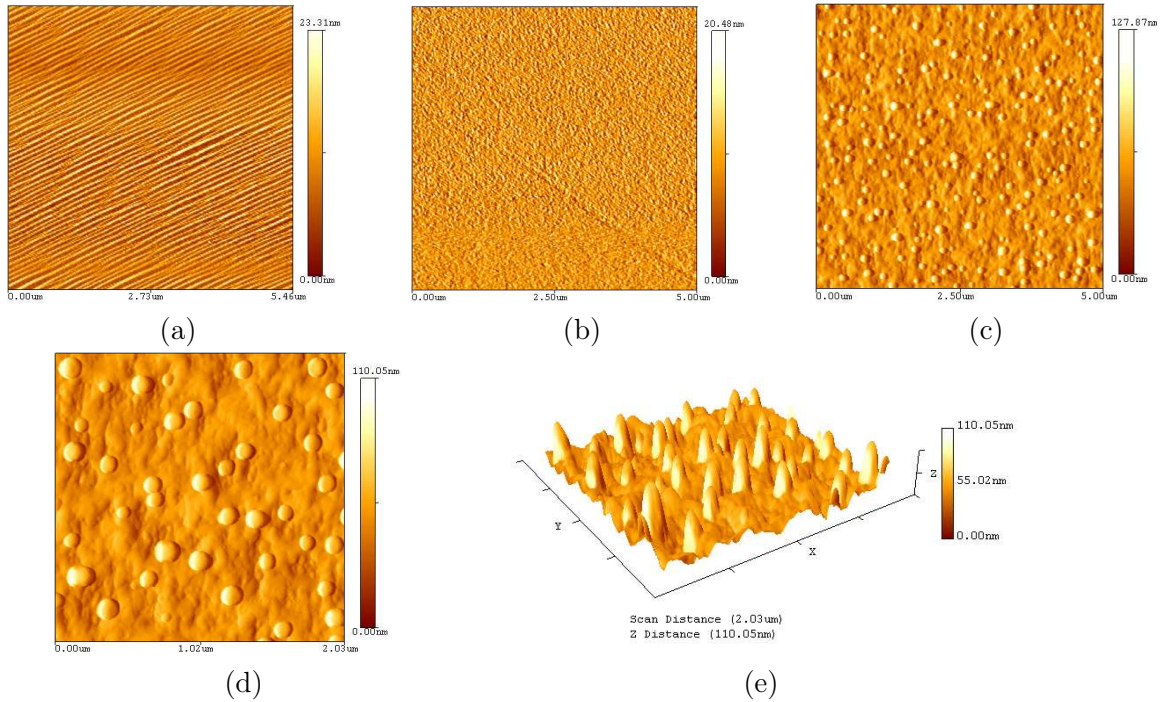


FIGURE 4.7 – Comparaison entre les clichés AFM de substrats GaAs (100) en mode tapping. Balayage $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des substrats (a) référence, (b) après dépôt de 2 monocouches d'Au et (c) après dépôt de 2 monocouches d'Au et recuit jusqu'à 715 °C. (d) Balayage $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ du substrat (c). (e) Vue 3D du cliché (d).

4.3.2.2 Croissance HVPE sur substrats Au-Ga :

La croissance du GaAs a été effectuée avec un flux vecteur de $3000 \text{ cm}^3 \times \text{min}^{-1}$, un rapport III/V = 5 et une sursaturation $\gamma = 9$ à $T=715^\circ\text{C}$. Dans ces conditions de croissance HVPE standard, la vitesse de croissance couche par couche est de $38 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ sur une surface vicinale GaAs (100). La durée de la croissance est de 15 minutes. L'objectif est de :

- confirmer que la VLS peut être établie dans un environnement HVPE, et en particulier à haute température nécessaire à la stabilité des précurseurs chlorés,
- évaluer la compétition entre la croissance VLS et la croissance pleine plaque standard sur une couche de catalyseur Au intentionnellement non structurée.

- Caractérisation MEB des fils obtenus par VLS-HVPE

La figure 4.8 illustre les images MEB des substrats Au/GaAs (100) après 15 minutes de croissance. La surface des substrats est perturbée, et contient une densité importante d'écailles orientées, à partir desquelles des fils cylindriques (base uniforme de la base au sommet) parallèles croissent. Dans ces conditions de croissance, la vitesse de croissance de la couche rugueuse en dessous des fils est de $38 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$. Cette couche rugueuse Au-Ga non structurée en surface du substrat s'est formée lors de la montée en température avant la croissance, avec une couverture significative de Ga liquide dû à une sursaturation faible en As lors du recuit. Durant la croissance HVPE, on observe la formation d'écailles mesoscopiques qui pourraient correspondre à la nucléation et à la croissance de GaAs à partir de la surface riche en Ga liquide. Sur les faces de ces écailles, des particules Au-Ga sont distribuées de manière aléatoire, et constituent les germes de croissance des fils.

On peut remarquer que certains fils ne sont pas rectilignes (Fig.4.8(a)). Ces fils s'ondulent lors de l'observation MEB lorsque le faisceau d'électrons est focalisé sur eux. Joyce et al. [44] ont montré des clichés MEB de NWs de GaAs de $5 \mu\text{m}$ de long non rectilignes (Fig.4.9). Zhang et al. [45] ont observé l'ondulation de NWs de céramiques sous l'illumination du faisceau d'électrons lorsque la densité du courant est très importante. Ce phénomène peut être dû à l'accumulation de charges dans les NWs isolants : la croissance HVPE de GaAs est effectuée sans dopage intentionnel avec des précurseurs Ga et As purs. La nature intrinsèque du GaAs par HVPE est semi-isolante, et l'hypothèse d'une force électrostatique causée par l'accumulation de charges qui provoque l'ondulation des NWs est plausible.

La densité et la longueur des NWs ont été par la suite mesurées après les observations MEB sur cinq substrats de surface de 2 cm^2 . La densité est mesurée à 10^6 cm^{-2} . La distribution en longueur est relativement étroite. La longueur moyenne est mesurée à $42 \mu\text{m}$. La vitesse de croissance des NWs peut être alors estimée à $170 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$. Cette vitesse de croissance ne correspond pas à la vitesse de condensation dans ces conditions expérimentales ($38 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$). La croissance des fils s'est opérée à une vitesse de so-

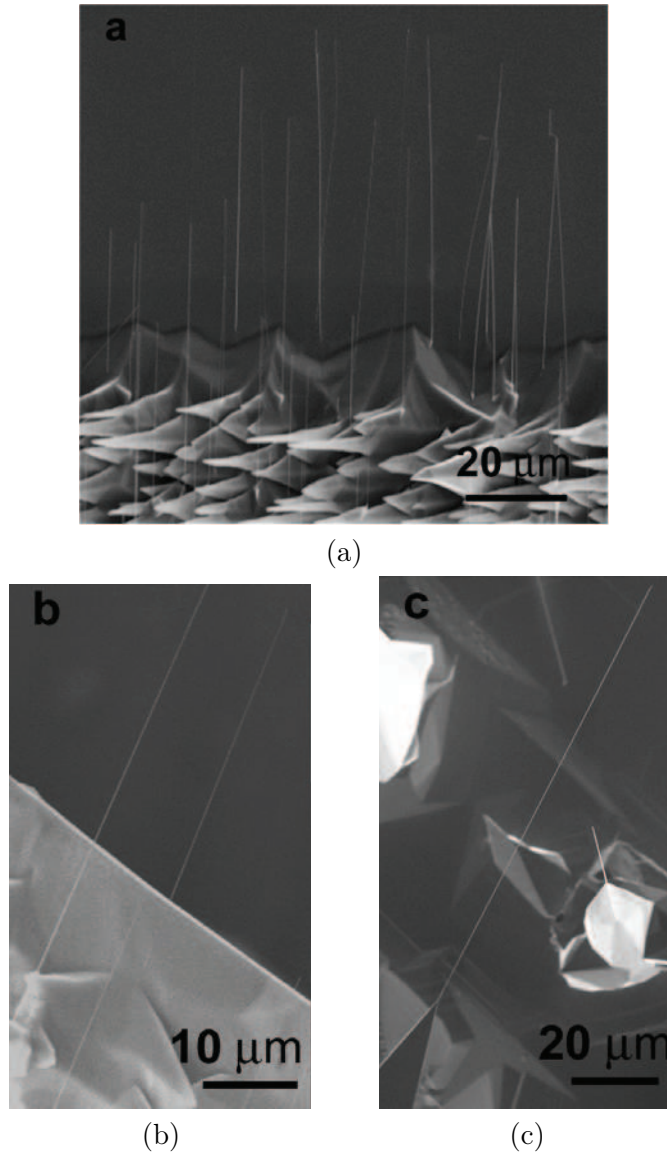


FIGURE 4.8 – Images MEB de NWs de GaAs non fuselés sur des surfaces Au/GaAs (100) réalisés par VLS-HVPE. (a), (b) Vues générale et agrandie. La longueur moyenne des NWs est de $42\text{ }\mu\text{m}$, le diamètre moyen est de 120 nm et la densité de 10^6 cm^{-2} . Les NWs sont alignés dans la direction $\langle 111 \rangle$ (le substrat est tilté pour l'observation MEB). Certains NWs se sont pliés durant l'observation MEB lorsqu'ils ont été exposés au faisceau d'électrons. (c) Cliché MEB d'un NW remarquable long de $130\text{ }\mu\text{m}$. $T=715\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{III/V}=5$, $\gamma=9$ et $t=15\text{ min}$.

lidification, nécessitant une interface liquide-solide, alimentée depuis la phase vapeur, c'est ce qu'on appelle la croissance VLS. Les observations TEM (Transmission Electron Microscopy) réalisées par C. Leroux du L2MP de l'Université du Sud Toulon-Var, mon-

treront que le diamètre des NWs correspond au diamètre de la particule catalytique d'Au au sommet des NWs. Après mesure de l'angle de croissance des NWs par rapport à la surface du substrat, 35° , la direction de croissance des NWs est identifiée comme étant la direction $\langle 111 \rangle_B$, qui est effectivement énergétiquement favorable.

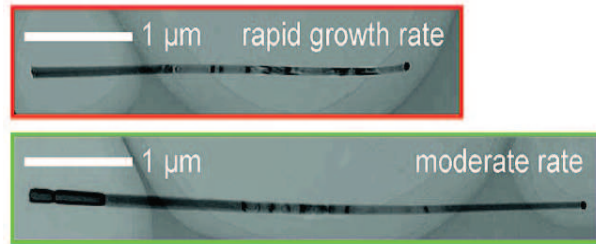


FIGURE 4.9 – Images MEB de NWs de GaAs non rectilignes synthétisés par VLS-MOVPE sur une surface GaAs $(111)_B$ à 450°C . Longueur allant jusqu'à $5\text{ }\mu\text{m}$. D'après [44].

Nous avons également observé que certains fils présentaient des longueurs exceptionnelles (Fig.4.8(a)). Ces fils sont de longueur supérieure à $100\text{ }\mu\text{m}$. Sur cette première étude de faisabilité, nous avons pu dégager une tendance, qui reste cependant à confirmer : la longueur des NWs est indépendante de leur diamètre. Cette observation sera reprise lors de la discussion sur le régime de croissance des fils en environnement HVPE.

- Observation TEM des NWs :

La microscopie TEM et la spectroscopie de rayons x dispersive en énergie (Energy Dispersive Spectroscopy : EDS) ont été utilisées pour identifier la structure, l'orientation cristallographique et la composition chimique des fils. Afin d'effectuer ces analyses, les fils ont été séparés des substrats. La solution mise en œuvre a consisté à mettre chacun des substrats dans une solution d'éthanol, puis à les placer dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes afin de détacher les nanofils. Quelques gouttes des solutions liquides ont été ensuite mises sur une grille en cuivre recouverte par un film en carbone contenant des ouvertures. Les fils se sont soit détachés du substrat, soit cassés en plusieurs parties. En conséquence, les fils observés présentent des longueurs qui peuvent être variables indépendamment de leur longueur initiale post-croissance. La figure 4.10 montre un NW de $50\text{ }\mu\text{m}$ de long et de 120 nm de diamètre. La caractéristique remarquable des NWs observés est le maintien d'un diamètre constant sur des longueurs importantes.

Le diamètre des fils correspond au diamètre de la particule catalytique retrouvée en leur sommet (figure 4.11). La forme de la particule varie légèrement d'un NW à l'autre. Les analyses EDS effectuées ex-situ post-croissance, ont montré que les particules étaient composées en majorité d'or : il a été détecté moins de 1 % de Ga et aucune trace d'élément As. Cette observation sera discutée lorsque nous aborderons les mécanismes de



FIGURE 4.10 – Image MEB d'un NW de GaAs réalisé par VLS-HVPE. Longueur 50 μm et diamètre de 120 nm uniforme de la base au sommet.

croissance VLS en environnement HVPE. On peut remarquer sur les clichés TEM (Fig. 4.11) que la zone de croissance (ou fin de croissance) forme un étranglement, un « cou ». Ce phénomène a également été observé sur des nanofils synthétisés par MOVPE et MBE.

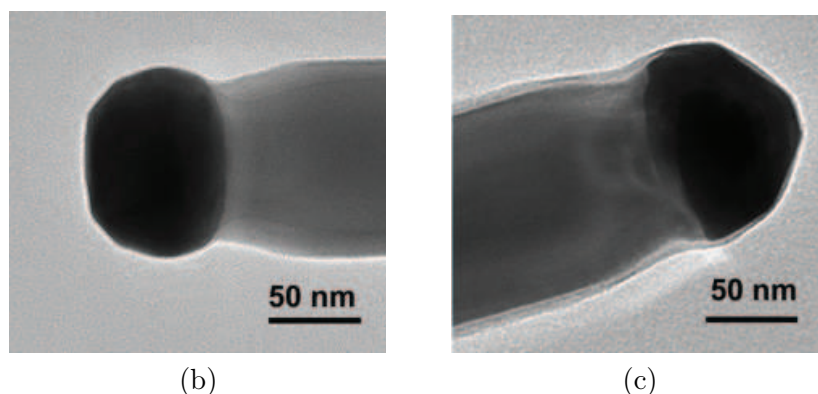


FIGURE 4.11 – Images TEM du sommet de NWs, montrant des particules catalytiques d'Au de différentes formes.

Les NWs ont été indexés dans la structure cubique zinc blende, qui est la structure de base du GaAs, et la direction de croissance des NWs est identifiée comme étant la direction $\langle 111 \rangle$. Les clichés de diffraction d'électrons sont présentés sur la figure 4.12. Les figures 4.12(a) et 4.12(b) ont été obtenues sur la même partie d'un NW, en réalisant une rotation autour de la direction de croissance $\langle 111 \rangle$.

La structure cubique zinc blende est également observée pour des nanofils de GaAs synthétisés par MOVPE et MBE dont le diamètre est supérieur ou égal à environ 40 nm. Pour des diamètres inférieurs, les NWs de GaAs peuvent présenter une structure de type wurtzite. Un des points difficiles de la synthèse de nanofils est d'identifier les conditions de la transition entre les deux phases cristallographiques qui génèrent des défauts tels que des fautes d'empilement. La réflexion est orientée vers les mécanismes ou régimes de croissance favorisant telle ou telle structure. La question se posera très

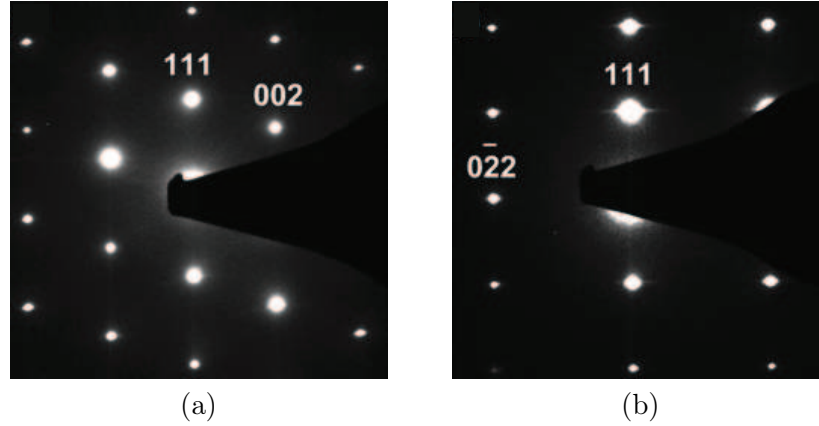


FIGURE 4.12 – Clichés de diffraction d’électrons obtenus sur un seul nanofil. **(a)** Axe de zone $[\bar{1}10]$ dans la structure cubique zinc blende, **(b)** Axe de zone $[\bar{2}11]$ dans la structure cubique zinc blende.

certainement également pour la HVPE, lorsque sera investie la croissance à partir de particules catalytiques de faible diamètre (< 50 nm).

Verheigen et al. [46] ont montré que la morphologie de NWs de GaAs de direction $< 111 >$ était hexagonale, facettée $\{121\}$. Les images HRTEM de microscopie électronique à transmission haute résolution des NWs que nous avons obtenus sont cohérentes avec ce modèle. La figure 4.13 montre une image HRTEM d’une partie d’un NW prise le long de l’axe de zone $[1\bar{2}1]$. Les flancs des NWs correspondent à des plans cristallographiques bien définis. Les angles des facettes des NWs ont été mesurés à 60° , ce qui correspond à une morphologie hexagonale. Les flancs des NWs sont non rugueux, i.e., ils ne présentent pas de décrochement. Ceci est dû à la phase cristallographique cubique maintenue homogène sur la longueur des nanofils. L’observation HRTEM de fils (en les orientant selon une direction $< 011 >$) sur des longueurs allant jusqu’à $20 \mu\text{m}$ n’a montré aucun défaut (dislocation, faute d’empilement). C’est un résultat prometteur qui témoigne de la qualité cristallographique des NWs synthétisés par HVPE. Cependant, l’étude doit être complétée par une analyse statistique sur un plus grand nombre de NWs, et il serait particulièrement intéressant et informatif de pouvoir disposer d’un nanofil détaché à sa base et conservé intact sur toute sa longueur jusqu’à la particule d’Au.

Dans la région proche de la particule (figure 4.14), des fautes d’empilement sont observées. Comme nous l’avons déjà stipulé, cette zone étranglée est observée sur la partie proche de la particule, soit là où s’effectue le processus de solidification (dans l’hypothèse où la particule catalytique est bien en phase liquide), quelle que soit la technique de croissance utilisée. Cette zone perturbée demeure l’objet de discussion dans la communauté des faiseurs de nanofils par solidification VLS. Remarquons que les flancs montrent effectivement une rugosité sur cette région (Fig.4.14), en conséquence des fautes d’empilement.

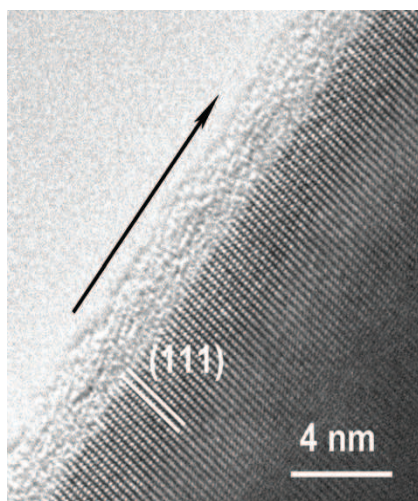


FIGURE 4.13 – Image HRTEM du flanc d'un NW, selon $[1\bar{2}1]$. la flèche indique la direction de croissance $\langle 111 \rangle$. Une couche d'oxide natif amorphe couvre le NW.

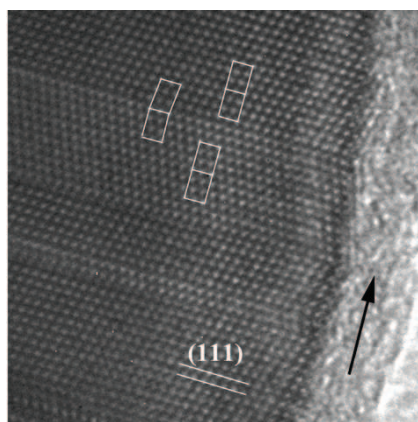


FIGURE 4.14 – Image HRTEM de la région étranglée en dessous de la particule d'Au montrant des fautes d'empilement. Le NW est orienté dans la direction $[\bar{1}10]$ pour ces observations.

Cette étude de faisabilité de la synthèse de NWs dans un environnement HVPE constitue une première pour un composé III-V classique (hors nitrure). Ces résultats préliminaires sont suffisamment probants pour autoriser un travail approfondi sur la croissance de fils par solidification par HVPE, quel que soit le matériau (GaAs, InAs, InP, GaP, alliages et nitrures). La physique de croissance liée à l'utilisation de précurseurs chlorés est encore à l'origine des caractéristiques des nanofils synthétisés par HVPE : longueur exceptionnelle, homogénéité morphologique de diamètre et homogénéité cristallographique démontrée pour des diamètres supérieurs à 40 nm. Elle est

discutée au paragraphe suivant.

4.3.3 La physique de la croissance catalytique en environnement HVPE : discussion

Le premier point remarquable de la synthèse de fils à partir d'un catalyseur en environnement HVPE est la forte vitesse de croissance, disons ici de *solidification*, observée : $170 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$. Une idée générale stipule qu'une vitesse de croissance trop importante engendre une mauvaise qualité cristallographique. Il est ainsi répandu dans la communauté des opérateurs MOVPE et MBE qu'une condensation par vitesse trop rapide génère des structures à forte densité de dislocations. Il est effectivement vrai qu'en matière de synthèse de cristal, plus le processus est rapide (par solidification ou condensation), plus on introduit de défauts cristallographiques. Les lingots d'où sont tirés les substrats semiconducteurs obtenus par solidification ultra-rapide montrent des densités de dislocations variant de 10^2 à 10^5 cm^{-2} , le taux le moins élevé correspondant aux techniques de solidification les « plus lentes » ($10 \text{ mm}\times\text{h}^{-1}$) à gradient thermique. La technique épitaxiale pionnière LPE (Liquid Phase Epitaxy) mettait en oeuvre une solidification à une vitesse standard de $60 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$, qui permettait de générer des structures de type LED efficaces. Des expériences HVPE ont démontré la faisabilité de couches de haute qualité avec des vitesses de condensation de plus de $100 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ [47].

Il est remarquable que Joyce et al. [44] aient tenté en procédé MOVPE d'augmenter les flux des précurseurs de croissance dans l'idée d'augmenter la vitesse de croissance de NWs de GaAs et d'InAs pour en observer les conséquences sur les qualités morphologiques des NWs obtenus. De fait, Joyce a observé qu'une augmentation de la vitesse de croissance diminuait fortement la densité de fautes d'empilement. Une « forte » vitesse de croissance en MOVPE assistée par catalyseur signifie $20 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$. La vitesse de croissance exceptionnelle des NWs de Si ($1860 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$) synthétisés à partir de di-silane et nos propres synthèses de NWs pour le binaire GaAs ont montré que des NWs longs à faible densité de défauts pouvaient être générés à des taux de solidification très élevés. Ceci nous invite à une discussion des mécanismes impliqués en croissance catalytique.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 4.2.2, la croissance par particule catalytique, laquelle est supposée être en phase liquide dans un premier temps, peut impliquer une adsorption des précurseurs sur la goutte, puis une alimentation de l'interface liquide-solide par diffusion des précurseurs à l'intérieur de la goutte, et/ou sur sa surface extérieure avec une incorporation en périphérie de NWs. Ce mécanisme d'alimentation par le haut, favorisant une croissance axiale du NW, peut être accompagné d'une croissance radiale due à l'incorporation d'espèces ayant diffusé depuis la surface du substrat, puis le long du NW. Récemment, un mécanisme de type VSS (Vapeur Solide Solide) a été démontré pour la croissance VPE aux organométalliques pour des NWs d'InAs synthétisés à une température de croissance inférieure au point de fusion de l'eutectique Au-In [48].

Il n'est pas évident d'identifier la phase et la composition de la particule catalytique dans l'environnement HVPE à haute température. Le diagramme de phase du binaire Au-Ga montre qu'à l'équilibre et pour des températures supérieures à 700 °C, les particules d'or doivent mouiller la surface GaAs du substrat et former des gouttes liquides avec une proportion de Ga importante (20 % au minimum) [9]. Les études portant sur des recuits de couches d'or de quelques nanomètres d'épaisseur déposées sur GaAs confirment cette concentration moyenne de Ga [11], [40]-[43]. Il est établi que pour des températures de procédé inférieures à 630 °C, qui sont celles utilisées pour la croissance de nanofils InP, InAs et GaAs par MOVPE ou MBE, l'élément III détermine la phase de la particule catalytique en conséquence de la faible solubilité de l'élément As dans Au. Nous pouvons toutefois raisonnablement considérer qu'au recuit avant croissance, les particules d'Au forment un alliage liquide avec les atomes de Ga en concentration élevée (20 %). Pendant la croissance, i.e. lorsque des éléments Ga et As sont apportés depuis la phase vapeur, le processus considéré est dynamique. En l'absence d'études du système Au-Ga-As et a fortiori pour des températures supérieures à 700 °C, il est difficile de conclure sur l'état de phase et la composition de la particule. Une introduction de l'élément As après adsorption en surface de la goutte n'est peut être pas à exclure. Nous devons également tenir compte des variations induites par un volume sub-micrométrique par rapport au diagramme de phase d'un alliage de dimension mesoscopique [49], ou encore de l'histoire thermique (est-on vraiment à l'équilibre?), et enfin de la diminution des températures de fusion due au diamètre réduit des particules (effet Gibbs-Thomson) [50]. Néanmoins, la phase liquide semble être la plus plausible compte tenu de la vitesse de croissance des nanofils. $170 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$ est de l'ordre de grandeur d'une solidification, et non d'une condensation, même rapide.

L'analyse ex-situ de la composition des particules au sommet des NWs a montré qu'elles étaient presque pures en Au. Cette très faible concentration post-croissance en élément Ga peut s'expliquer par une diffusion rapide des Ga vers l'interface liquide-solide, due au gradient de concentration établi entre la surface de la goutte et l'interface hétérogène, où une cinétique de solidification élevée conduit à une consommation complète et quasi instantanée des espèces Ga. Une autre observation expérimentale parle en faveur d'une réactivité rapide à la fois à l'interface vapeur-liquide en surface de la particule catalytique et à l'interface liquide-solide, qui favoriserait là encore une croissance axiale plutôt que radiale des nanofils : l'absence de fuselage (pas de variation du diamètre des fils). Le fuselage des NWs est souvent associé à une croissance latérale, à travers un apport conséquent de matière première soit au niveau de la base des NWs, après adsorption des précurseurs en surface du substrat, soit par une adsorption sur les flancs des NWs. La première explication implique une dépendance en temps : la base est exposée plus longtemps par rapport au sommet qui a été récemment formé. La diffusion des espèces est en outre un phénomène activé thermiquement [51]. Cela a été observé de manière évidente par MOVPE : l'augmentation du fuselage augmente avec la température [52]. Joyce et al. [44] ont montré que le fuselage des NWs se réduit lorsque la croissance axiale est favorisée par rapport à la croissance radiale. En d'autres

termes, lorsque la croissance axiale augmente de manière significative alors que la croissance latérale augmente lentement. Pour synthétiser des NWs moins fuselés, les auteurs ont proposé d'augmenter le débit des précurseurs, afin de favoriser un régime de croissance limité par le transfert de masse (transport de matière première), qui augmente le développement axial des NWs [44]. Une deuxième solution consiste à effectuer des croissances à basse température, condition non favorable à la croissance latérale limitée par la diffusion [22]. Il faut donc augmenter l'anisotropie de croissance axiale et radiale.

La croissance HVPE est gouvernée par les cinétiques des quatre mécanismes microscopiques élémentaire de surface : adsorption, décomposition des précurseurs de croissance, désorption, et diffusion de surface des ad-espèces. Les propriétés intrinsèques à la HVPE sont : une croissance à haute température afin d'assurer la stabilité in-situ des précurseurs d'éléments III chlorés et bien entendu, la nature chimique des précurseurs III (GaCl contre alkyles-Ga en MOVPE). Un process à haute température, dans une enceinte de réaction chaude, implique dans un premier temps un cracking instantané de l'arsine en molécules As_2/As_4 qui s'adsorbent facilement sur la surface, et dans un deuxième temps des étapes de décomposition, de diffusion de surface et de désorption très rapides. En MOVPE, l'arsine est décomposée après l'adsorption sur la surface du substrat et sur la particule catalytique dans le cas de la VLS. La décomposition de l'alkyle-Ga est ensuite très lente, provoquant un blocage de la surface. L'hypothèse de la croissance VLS limitée par le cracking lent du TMGa (trimethylgallium) à basse température a été longuement discutée [52], [53]. A haute température, la croissance axiale des NWs augmente. Cependant, elle va être en compétition avec la croissance latérale activée thermiquement. La décomposition lente des précurseurs alkyles-Ga va alors diminuer l'anisotropie entre la croissance axiale et latérale. La vitesse de croissance axiale maximum des NWs est ainsi observée à $36 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ [52].

En HVPE, la fréquence élevée de déchloruration du GaCl lui permet de se décomposer rapidement, probablement à l'adsorption sur la surface de la goutte Au-Ga. Nous pouvons nous attendre à une incorporation instantanée du Ga et de l'As dans la goutte suivie par une diffusion rapide vers l'interface liquide-solide. La vitesse de croissance des fils de $170 \mu\text{m}\times\text{h}^{-1}$ est significative de l'épitaxie liquide-solide, sans limitation de transport de masse : les pressions partielles de GaCl et d' As_2 sont suffisamment élevées en HVPE, et il y a une alimentation continue sur les NWs en croissance. L'alimentation continue en précurseurs, assistée par des cinétiques de décomposition rapide permet de bénéficier d'une anisotropie de vitesse de croissance très grande entre la solidification axiale et la croissance latérale. Ce régime de croissance limité par les cinétiques de décomposition des réactants a été démontré par Lieber et al. [1] pour la croissance VLS de NWs de Si de longueur millimétrique (Fig.4.15) avec des vitesses de croissance de $31 \mu\text{m}\times\text{min}^{-1}$.

Le régime de croissance régi par l'apport de matière correspond au régime « flux-limited » de la MBE. Pour un tel régime, il a été observé que la longueur des nanofils était indépendante de leur diamètre. Par opposition, pour un régime de croissance gou-

verné par la diffusion des espèces par le substrat et sur les flancs des nanofils, la longueur dépend du diamètre des nano-objets. La croissance limitée par l'effet Gibbs-Thomson est caractérisée par une évolution inverse des longueurs et des diamètres des nanofils ($\frac{dL}{dt} = f(\frac{1}{d})$). Nos premières observations semblent indiquer que la longueur des NWs HVPE est indépendante du diamètre. Cela demande à être confirmé par une étude statistique poussée sur plusieurs échantillons et à conditions expérimentales variables. Toutefois, cette première tendance plaide pour un mode de croissance gouverné par l'apport de matière première.

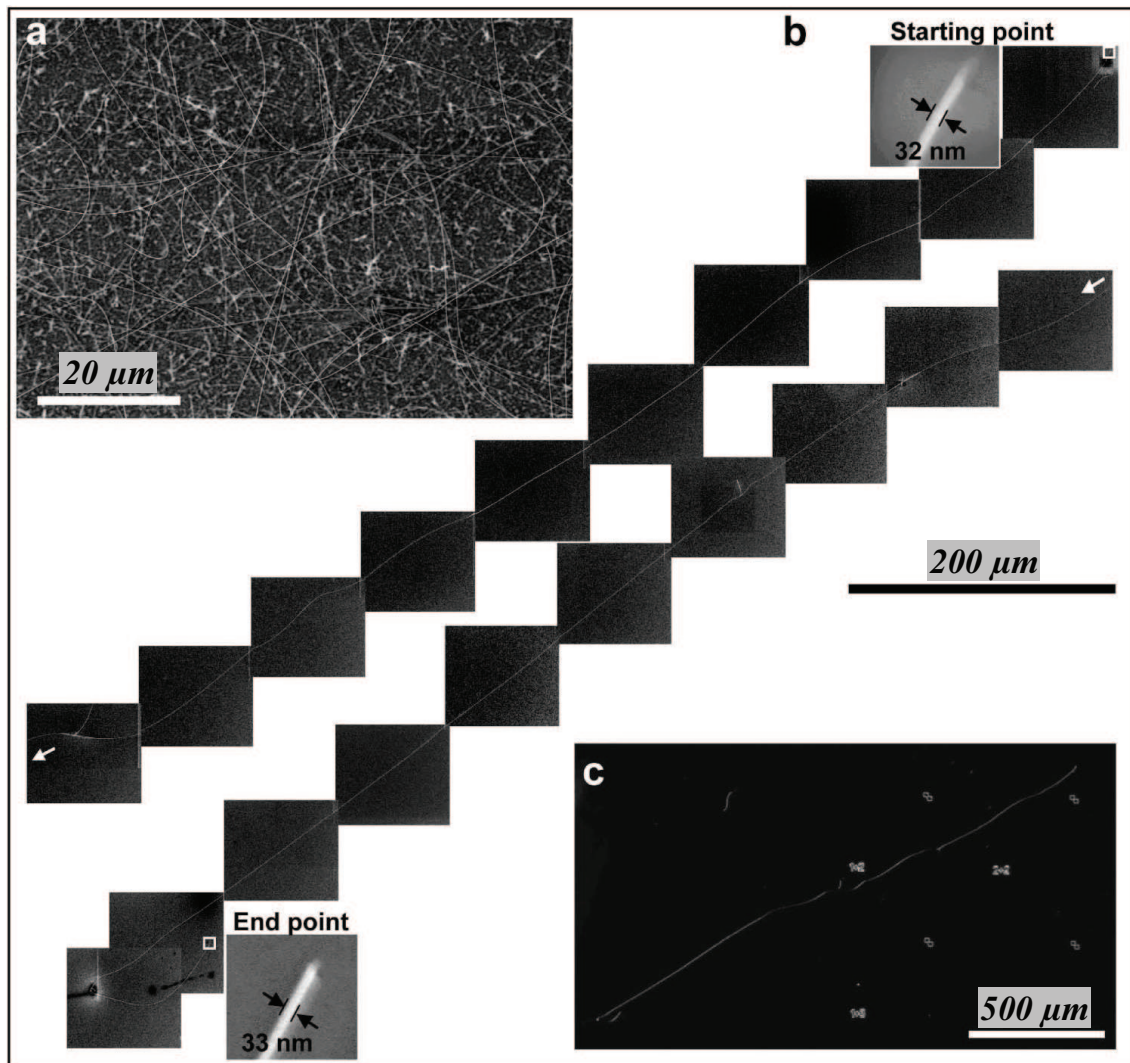


FIGURE 4.15 – (a) Images MEB de NWs de Si synthétisés à partir de Si_2H_6 à 400 °C en 30 min de croissance. (b) Une série de 20 images d'un NW de Si de 2.3 mm de longueur. (c) Cliché au microscope optique du même NW. D'après [1].

Revenons maintenant au lien entre le régime de croissance et l'homogénéité cristallographique des NWs synthétisés par HVPE. Les changements de morphologie des fils sont observés lorsque le mécanisme de croissance change d'une diffusion de surface à une alimentation directe depuis la phase vapeur [4]. Il a été montré que des modifications de la structure cristallographique des NWs apparaissaient lorsque la croissance était dominée par le mécanisme de diffusion de surface [11]. On peut s'attendre à ce que la VLS-HVPE, pour laquelle le régime de croissance dominant est celui d'un apport continu de matière première non limité en quantité et non cinétiquement limité à l'interface liquide-solide, permette la synthèse de NWs homogènes. De fait, la longueur et les morphologies non fuselées des NWs synthétisés par HVPE renforce l'hypothèse d'un régime de croissance unique par la particule catalytique : il n'y aurait pas de compétition entre une croissance axiale et radiale. Cette dernière devrait être très faible, voire nulle. Ce mode de croissance unique par le haut favoriserait l'obtention de nanofils de diamètre et structure homogènes (ici cubique) et donc sans défaut cristallin.

Cette discussion est basée sur les observations tirées de l'étude de faisabilité présentée dans ce chapitre. Apportons quelques réserves : les NWs que nous avons synthétisés sont de diamètre « important », de 40 à quelques 120 nm. Les NWs synthétisés par MOVPE ou MBE de diamètre comparable présentent eux aussi à majorité une structure cubique. Cependant, ils sont fuselés de par le mode de croissance mixte radial et axial, et cette compétition radiale-axiale peut conduire à l'introduction de fautes d'empilement. La situation devient plus complexe lorsque le diamètres de NWs devient inférieure à 40 nm. Les NWs MOVPE ou MBE de faible diamètre (entre 10 et 40 nm) adoptent une structure wurtzite, voire changent de structure (wurtzite/cubique) en cours de croissance. Il n'est pas établi si la structure wurtzite est effectivement énergétiquement la plus favorable à faible diamètre, et il n'est pas non plus déterminé le lien entre le mode de croissance et la structure cristallographique des NWs. La transition wurtzite-cubique est un point d'étude expérimentale et théorique d'actualité [16, 29, 48, 55, 56] : vers quel diamètre a-t-elle lieu ? qu'est ce qui cause les variations wurtzite-cubique observées ? Dans ce contexte, il n'est pas question de conclure quant à la HVPE avant d'avoir synthétisé des NWs de diamètre variant de 10 à 50 nm. Seule l'observation permettra de déterminer si les NWs HVPE adoptent une structure wurtzite à petit diamètre, ce qui permettra de statuer comme universel cet aspect, puisqu'observé quels que soient les procédés MOVPE, MBE et HVPE. Ensuite, la recherche de changement de structures et de création de défauts cristallins sur la longueur des nanofils permettra de décorrélérer, ou non, ces comportements avec un mode de croissance mixte axial et radial, si le mode de croissance purement axial de la HVPE est conservé.

Enfin, il est également nécessaire de pouvoir maîtriser la position des NWs en maîtrisant la position du catalyseur sur la surface du substrat, et en faisant en sorte que cet arrangement ne soit pas modifié pendant le recuit avant-croissance. Les résultats les plus intéressants à l'heure actuelle sont les résultats de croissance de NWs d'InP par MOVPE combinant une lithographie électronique [36] (Fig.4.16(a)) ou bien une nano-impression [37] (Fig.4.16(b)). Cet aspect de la croissance VLS reste à développer

pour la technique HVPE, soit en trouvant une solution de maintien et de contrôle de la position des germes d'Au en surface du substrat à haute température, soit en travaillant avec d'autres métaux catalyseurs dont le point de fusion de l'eutectique avec le gallium soit plus haut que celui de l'Au-Ga. Il est clair que nous avons travaillé avec des couches d'Au trop épaisses, ce qui d'une part, n'a pas permis de disposer de particules de faible diamètre, d'autre part, de n'avoir aucun contrôle sur l'état de surface initial et la disposition (écartement, densité) des particules. Même si nous travaillons à l'avenir sur une orientation de substrat $\{111\}_B$ sur laquelle les nanofils devraient croître verticalement, le recuit d'une couche d'Au à plus de 700 °C conduira toujours à une distribution aléatoire des particules en position et diamètre, sans exclure l'agrégation en amas. La première piste consistera en un dépôt d'une couche d'or d'un nanomètre au plus. La deuxième piste explorera le recuit du substrat Au/GaAs sous une faible pression partielle d'HCl [57], testé pour des substrats Au/Si où la procédure a conduit à un assemblage des atomes d'Au en surface en particules de plus petit diamètre. La meilleure solution sera très certainement de partir d'une surface où des particules d'or (et non une couche uniforme) auront été déposées (par un aérosol par exemple) et ce à des distances suffisantes (ou avec une faible densité) pour éviter les agrégats par diffusion au recuit avant la croissance HVPE. Autant de pistes qui devraient être testées au LASMEA.

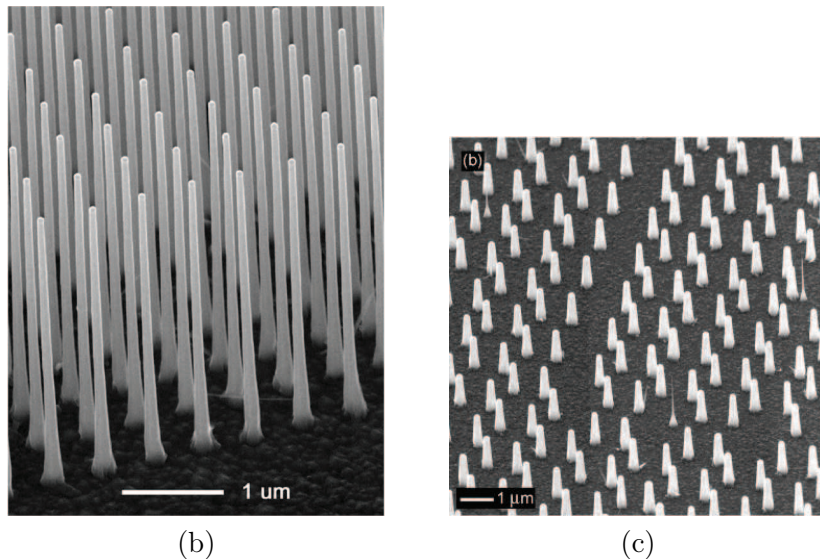


FIGURE 4.16 – Images MEB de NWs d'InP synthétisés par VLS-MOVPE par sur substrats InP $(111)_B$. Les particules d'Au ont été organisées en surface du substrat par (a) lithographie électronique, (b) lithographie par nano-impression.

4.4 Bilan

La faisabilité de la croissance VLS assistée Au de NWs de GaAs a été démontrée dans un environnement HVPE. Des NWs de 40 μm de long ont été synthétisés sur substrats GaAs (100) avec une densité de 10^6 cm^{-2} à partir de couches uniformes Au-Ga simplement structurées par le recuit de 20 minutes avant croissance au sein du réacteur HVPE. Les NWs croissent dans la direction $\langle 111 \rangle_B$ avec une structure cristallographique zinc blende cubique. La vitesse de croissance moyenne des NWs est de $170 \mu\text{m} \times \text{h}^{-1}$. Ces ordres de grandeur indiquent clairement que la croissance des NWs de GaAs par VLS-HVPE est essentiellement basée sur un mécanisme de solidification suite à l'apport de matière première directe et continue depuis la phase vapeur à travers la particule catalytique Au-Ga. Ce mécanisme est facilité par la fréquence élevée de décomposition des précurseurs chlorés utilisés en HVPE. Le diamètre constant des NWs de la base au sommet sur des dizaines de micromètres, permet d'appuyer l'hypothèse d'un apport de matière première direct à l'interface liquide-solide à travers le catalyseur, et rejette la possibilité d'une croissance VLS-HVPE limitée par la diffusion des ad-espèces, soit depuis la surface du substrat soit depuis les flancs des NWs. Ce régime de croissance purement axial a certainement favorisé la synthèse de NWs homogènes et à taux de défauts réduits.

La faisabilité de NWs ultra-long a été démontrée pour la première fois pour un semiconducteur III-V. De telles longueurs ne sont possibles que par l'utilisation de précurseurs de croissance chlorés, et dans un environnement de type VPE, i.e., où l'on peut apporter de la matière première en quantité non limitée (la MBE est exclue). La possibilité maintenant démontrée de synthétiser des NWs III-V ultra longs ouvrent aux matériaux III-V de nouvelles opportunités en géométrie ou volume nanométrique. Les applications des NWs très longs sont déjà effectives pour le Si. Elles vont pouvoir être explorées pour les III-V : augmentation de l'intégration à travers l'implémentation d'un nombre important de dispositifs sur un unique NW, multi-fonctionnalisation par des molécules chimiques et bio-chimiques pour la détection de substances diverses.

Bibliographie

- [1] **W. H. Park ; G. Zheng ; X. Jiang ; B. Tian ; C. M. Lieber** - Nano Letters 2008, Vol. 8, No. 9, pp. 3004.
- [2] **Y. Xia ; P. Yang ; Y. Sun ; Y. Wu ; B. Mayers ; B. Gates ; Y. Yin ; F. Kim ; H. Yan** - Advanced Materials 2003, Vol. 15, pp. 353.
- [3] **H. M. Maarten ; V. Weert ; A. Helman ; Wim van den Einden ; Rienk E. Algra ; Marcel A. Verheijen ; Magnus T. Borgström ; George Immink ; John J. Kelly ; Leo P. Kouwenhoven ; Erik P. A. M. Bakkers**- JACS Communications 2009, Vol. 131, pp. 4578.
- [4] **H. M. Maarten ; V. Weert ; N. Akopian ; U. Perinetti ; Maarten P. van Kouwen ; Rienk E. Algra ; Marcel A. Verheijen ; Erik P. A. M. Bakkers ; Leo P. Kouwenhoven ; Val Zwiller**- Nano Letters 2009, Vol. 9, No. 5, pp. 1989.
- [5] **Y. Sun ; Y. Khang ; F. Hua ; K. Hurley ; R. G. Nuzzo ; J. A. Rogers**- Advanced Functional Materials 2005, Vol. 15, pp. 30.
- [6] **J. Motohisa ; J. Noborisaka ; J. Takeda ; M. Inari ; T. Fukui**- Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 272, pp. 180.
- [7] **K. Tomioka ; J. Motohisa ; S. Hara ; T. Fukui**- Nano Letters 2008, Vol. 8, pp. 3475.
- [8] **K. Hiruma ; T. Katsuyama ; K. Ogawa ; M. Koguchi ; H. Kakibayashi ; G. P. Morgan**- Applied Physics Letters 1991, Vol. 59, pp. 431.
- [9] **T. B. Massalski ; J. L. Murray ; L. H. Bennett ; H. Baker** - American Society For Metals - Binary Alloy Phase Diagrams 1986, Vol. 1, pp. 260.
- [10] **S. Bhunia, T. Kawamura, S. Fujikawa, Y. Watanabe**- Physica E 2004, Vol. 24, pp. 138.
- [11] **M. C. Plante ; R. R. Lapierre**- Journal of Crystal Growth 2006, Vol. 286, pp. 394.
- [12] **M. Piccin ; G. Bais ; V. Grillo ; F. Jabeen ; S. De Franceschia ; E. Carlinnoa ; M. Lazzarino ; F. Romanato ; L. Businaro ; S. Rubini ; F. Martelli ; A. Franciosi**- Physica E 2007, Vol. 37, pp. 134.
- [13] **S. G. Ihn ; J. I. Song**- Nanotechnology 2007, Vol. 18, pp. 355603.
- [14] **R. S. Wagner ; W. C. Ellis**- Applied Physics Letters 1964, Vol. 4, pp. 89.

- [15] J. C. Harmand ; M. Tchernycheva ; G. Patriarche ; L. Travers ; F. Glas ; G. Cirlin- Journal of Crystal Growth 2007, Vol. 301-302, pp. 853.
- [16] M. Tchernycheva ; L. Travers ; G. Patriarche ; F. Glas ; J. C. Harmand ; G. E. Cirlin ; V. G. Dubrovskii- Journal of Applied Physics 2007, Vol. 102, pp. 094313.
- [17] A. I. Persson ; B. J. Ohlsson ; S. Jeppesen ; L. Samuelson- Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 272, pp. 167.
- [18] L. E. Ensen ; M.T. Bjork ; S. Jeppesen ; A. I. Persson ; B. J. Ohlsson ; L. Samuelson- Nano Letters 2004, Vol. 4, pp. 1961.
- [19] V. Sivakov ; F. Heyroth ; F. Falk ; G. Andr ; S. Christiansen- Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 272, pp. 167.
- [20] H. J. Joyce ; Q. Gao ; H. H. An ; C. Jagadish ; Y. Kim ; X. Zhang ; Y. Guo ; J. Zou- Nano Letters 2007, Vol. 7, pp. 921.
- [21] T. Kuykendall ; P. J. Pauzauskie ; Y. Zhang ; J. Goldberger ; D. Sirbuly ; J. Denlinger ; P. Yang- Nature Materials 2004, Vol. 3, pp. 524.
- [22] K. A. Dick ; K. Deppert ; M. W. Larsson ; T. Martensson ; W. Seifert ; L. R. Wallenberg ; L. Samuelson- Nature Materials 2004, Vol. 3, pp. 380.
- [23] N. Skold ; J. B. Wagner ; G. Karlsson ; T. Hernan ; W. Seifert ; M. E. Pistol ; L. Samuelson- Nano Letters 2007, Vol. 12, pp. 2743.
- [24] J. Johansson ; L. S. Karlsson ; C. P. T. Svensson ; T. Martensson ; B. A. Wacaser ; K. Deppert ; L. Samuelsson ; W. Seifert- Nature Materials 2006, Vol. 5, pp. 574.
- [25] P. Paiano ; P. Prete ; E. Speiser ; N. Lovergine ; W. Richter ; L. Tapfer ; A. M. Mancini- Journal of Crystal Growth 2007, Vol. 298, pp. 620.
- [26] S. Bhunia ; T. Kawamura ; S. Fujikawa ; H. Nakashima ; K. Furukawa ; K. Torimitsu ; Y. Watanabe- Thin Solid Films 2004, Vol. 464-465, pp. 244.
- [27] M. Tchernycheva ; J.-C. Harmand ; G. Patriarche ; L. Travers ; G. E. Cirlin- Nanotechnology 2006, Vol. 17, pp. 4025.
- [28] M. Tchernycheva ; G. E. Cirlin ; G. Patriarche ; L. Travers ; V. Zwiller ; U. Perinetti ; J. C. Harmand- Nano Letters 2007, Vol. 7, pp. 1500.
- [29] M. T. Björk ; B. J. Ohlsson ; T. Sass ; A. I. Persson ; C. Thelander ; M. H. Magnusson ; K. Deppert ; L. R. Wallenberg ; L. Samuelson- Applied Physics Letters 2002, Vol. 80, pp. 1058.
- [30] H. Pettersson ; J. Tragårdh ; A. I. Persson ; L. Landin ; D. Hessman ; L. Samuelson- Nano Letters 2006, Vol. 6, pp. 229.
- [31] A. I. Persson ; M. T. Björk ; S. Jeppesen ; J. B. Wagner ; L. R. Wallenberg ; L. Samuelson- Nano Letters 2006, Vol. 6, pp. 403.
- [32] E. D. Minot ; F. Kelkensberg ; M. Kouwen ; J. A. Dam ; L. P. Kouwenhoven ; V. Zwiller ; M. T. Borgstrom ; O. Wunnicke ; M. A. Verheijen ; E. P. A. M. Bakkers- Nano Letters 2007, Vol. 7, pp. 367.

- [33] J.C. Harmand ; M. Tchernycheva ; G. Patriarche ; L. Travers ; F. Glas ; G. Cirlin- Journal of Crystal Growth 2007, Vol. 301-302, pp. 853.
- [34] K. A. Dick ; K. Deppert ; T. Mårtensson ; W. Seifert ; L. Samuelson- Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 272, pp. 131.
- [35] B. J. Ohlsson ; M. T. Björk ; M. H. Magnusson ; K. Deppert ; L. Samuelson ; L. R. Wallenberg- Applied Physics Letters 2001, Vol. 3335, pp. 79.
- [36] L. Samuelson ; C. Thelander ; M. T. Björk ; M. Borgström ; K. Deppert ; K. A. Dick ; A. E. Hansen ; T. Martensson ; N. Panev ; A. I. Persson ; W. Seifert ; N. Skold ; M. W. Larsson ; L. R. Wallenberg- Physica E 2004, Vol. 25, pp. 313.
- [37] T. Martensson ; P. Calberg ; M. Borgström ; L. Montelius ; W. Seifert ; L. Samuelson- Nano Letters 2004, Vol. 4, pp. 699.
- [38] A. Morales ; C. M. Lieber - Science 1998, Vol. 279, pp. 208.
- [39] M. C. Plante ; J. Garrett ; S. C. Ghosh ; P. Kruse ; H. Schriemer ; T. Hall ; R. R. LaPierre - Applied Surface Science 2006, Vol. 253, pp. 2348.
- [40] M. C. Plante ; J. Garrett ; S. C. Ghosh ; P. Kruse ; H. Schriemer ; T. Hall ; R. R. LaPierre- Applied Surface Science 2006, Vol. 253, pp. 2348.
- [41] V. G. Dubrovskii ; G. E. Cirlin ; I. P. Soshnikov ; A. A. Tonkikh ; N. V. Sibirev ; Y. B. Samsonenko ; V. M. Ustinov- Physical Review B 2005, Vol. 71, pp. 205325.
- [42] C. L. Bauer- Surface Science 1986, Vol. 168, pp. 395.
- [43] P. H. Holloway ; C. H. Mueller- Thin Solid Films 1992, Vol. 221, pp. 254.
- [44] H. J. Joyce ; Q. Gao ; H. Hoe Tan ; C. Jagadish ; Y. Kim ; M. A. Fickenscher ; S. Perera ; T. B. Hoang ; L. M. Smith ; H. E. Jackson ; J. M. Yarrison-Rice ; X. Zhang ; J. Zou- Nano Letters 2009, Vol. 9, pp. 695.
- [45] Y. Zhang ; J. Zhu- Micron 2002, Vol. 33, pp. 523.
- [46] M. A. Verheijen ; R. E. Algra ; M. T. Borgström ; G. Immink ; E. Sourty ; J. P. Van Eckervort ; E. Vlieg ; E. P. A. M. Bacckers- Nano Letters 2007, Vol. 7, pp. 3051.
- [47] S. Lourdudoss ; N. Gopalakrishnan ; R. Holz ; M. Deschler ; R. Beccard- Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 1999, Vol. 30, pp. 1047.
- [48] K. A. Dick ; K. Deppert ; T. Martensson ; B. Mandl ; L. Samuelson ; W. Seifert- Nano Letters 2005, Vol. 5, pp. 761.
- [49] S. Kodambaka ; J. Tersoff ; M. C. Reuter ; F. M. Ross - Science 2007, Vol. 316, pp. 729.
- [50] H. D. Park ; A. C. Gaillot ; S. M. Prokes ; R. C. Cammarata - Journal Crystal Growth 2006, Vol. 296, pp. 159.
- [51] Y. Kim ; H. J. Joyce ; Q. Gao ; H. H. Tan ; C. Jagadish ; M. Paladugu ; J. Zou ; A. A. Suvorova- Nano Letters 2006, Vol. 6, pp. 599.

- [52] **M. Borgström ; K. Deppert ; L. Samuelson ; W. Seifert**- Journal of Crystal Growth 2004, Vol. 260, pp. 18.
- [53] **S. A. Fortuna ; J. Wen ; I. S. Chun ; X. Li**- Nano Letters 2008, Vol. 8, pp. 4421.
- [54] **W. Park ; G. Zheng ; X. Jiang ; B. Tian ; C. M. Lieber**- Nano Letters 2008, Vol. 8, pp. 3004.
- [55] **V. G. Dubrovskii ; I. P. Soshnikov ; G. E. Cirlin ; A. A. Tonkikh ; Y. B. Samsonenko ; N. V. Sibirev ; V. M. Ustinov**- Physica Status Solidi B 2004, Vol. 241, pp. R30.
- [56] **H. Shtrikman ; R. Popovitz-Biro ; A. Kretinin ; L. Houben ; M. Heiblum ; M. Bukala ; M. Galicka ; R. Buczko ; P. Kacman** - nano Letters 2009, Vol. 9, pp. 1506.
- [57] **F. Oehler ; P. Gentile ; T. Baron ; P. Ferret** - Nanotechnology 2009, Vol. 20, pp. 475307.

Conclusion générale

Ce mémoire traite de l'épitaxie en phase vapeur par la méthode aux hydrures (HVPE) de GaAs. L'objectif était de démontrer la faisabilité d'objets et de structures 3D à l'échelle micrométrique, sub-micrométrique et nanométrique, par croissance sélective à morphologie contrôlée.

Nous nous sommes dans un premier temps consacré à la conception et à la mise en place d'un nouveau réacteur HVPE « home-made » de dimension 3 pouces pour la croissance de semiconducteurs (Ga,In)-(As,P) : Si, Zn. La croissance du GaAs a été calibrée, et les expériences ont montré une augmentation de la vitesse de dépôt sur une surface GaAs (100). La courbe de variation en température correspond à un régime de croissance gouverné par les cinétiques de surface. L'augmentation du rendement de croissance peut être expliqué par l'absence de déplétion de la phase gazeuse en zones amont du réacteur, ainsi que par l'équilibre $\text{As}_{2g}/\text{As}_{4g}$ que l'on peut considérer comme atteint dans l'enceinte de 3 pouces de plus grand volume.

Dans le deuxième chapitre, la croissance sélective de réseaux de bandes par HVPE a été démontrée à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique pour le façonnage de « grating lines ». En quelques minutes de croissance, des bandes à morphologie contrôlée parfaitement bien définies au plan cristallin ont été générées avec des rapports de forme inégalés dans la littérature par l'approche bottom-up. Aucun effet n'a été observé quant à la dépendance des morphologies et aux vitesses de croissance obtenues en fonction du rapport aire découverte/aire masquée, confirmant que l'adsorption de précurseurs sur les parties masquées des substrats est négligeable dans un environnement HVPE. Aux échelles mesoscopique et micrométrique, les morphologies de croissance résultent simplement d'un jeu de constructions géométriques à partir des vecteurs de vitesse de croissance mesurés sur des substrats de faible indice. A l'échelle sub-micrométrique, le rapport des surfaces exposées $\{011\}/(100)$ devient très grand. Il en résulte un fort déséquilibre des quantités de matière première consommées par les faces latérales $\{011\}$ et la face (100), ce qui conduit à une augmentation de l'anisotropie de croissance entre les faces $\{011\}$ et la face (100). Des rapports de forme élevés (30) peuvent ainsi être obtenus en 20 minutes de procédé. Par approche bottom-up, seule la HVPE apparaît capable de relever le défi de réalisation de structures périodiques à haut rapport de forme en des temps de process raisonnables.

La croissance sélective sur des ouvertures circulaires a été démontrée dans le cadre de l'ANR « SPINJECT ». Nous avons réalisé des pointes GaAs dopées Zn utilisées comme des injecteurs de spin intégrés sur des micro-cantilevers III-V. Différentes concentrations de dopage Zn des pointes ont été testées et étalonnées par effet Hall. Le dopage de la pointe a été trouvé plus important que celui obtenu lors du calibrage du dopage sur des substrats (100) pleine plaque. Ceci est dû à une meilleure incorporation du Zn dans les directions $\{011\}$ par rapport à la direction (100). Ce résultat est cohérent avec la morphologie de nos pointes, qui sont délimitées essentiellement par des faces de type $\{011\}$. Des investigations optiques de la pointe ont été effectuées par l'Ecole Polytechnique de Palaiseau permettant d'évaluer son taux de dopage à 10^{18} cm^{-3} . Il a été estimé également, en tenant compte des effets de réflexion de la lumière au niveau des faces de la pointe, que pour un taux de dopage $N_A=10^{17} \text{ cm}^{-3}$, la concentration des électrons proche de l'apex serait de 10^{14} cm^{-3} et la polarisation de spin serait de l'ordre de 40 %. Il sera donc nécessaire de baisser le taux de dopage de la pointe pour augmenter la concentration des électrons de spin proche de son apex.

L'un des objectifs de mon travail consistait en la réalisation d'objets nanométriques par HVPE. La faisabilité de nanofils ultra-longes ($40 \mu\text{m}$ en moyenne) présentant une remarquable qualité cristallographique a été démontrée pour la première fois pour un semiconducteur III-V. De telles longueurs ne sont possibles que par l'utilisation de pré-curseurs de croissance chlorés, et dans un environnement de type VPE, i.e. où l'on peut apporter de la matière première en quantité non limitée. Les nanofils sont d'un diamètre uniforme de la base jusqu'au sommet, ce qui indique que leur développement est gouverné en HVPE par un mécanisme d'incorporation directe de matière première depuis la phase vapeur dans la particule catalytique.

Le travail développé dans le cadre de cette thèse sera poursuivi :

- par la croissance sélective par HVPE de grating lines à l'échelle nanométrique ($w < 100 \text{ nm}$),
- par la synthèse de NWs de GaAs, InAs, InP à puits quantiques InAs/InP, et de GaN.

Deux voies seront étudiées : la croissance sélective (non catalytique) sur substrats $(111)_B$ masqués avec des ouvertures circulaires de diamètre de quelques dizaines de nanomètres ; la croissance catalytique sur substrats (100) et $(111)_B$ avec une structuration contrôlée des particules catalytiques en surface (position et diamètre des particules).

Nous avons montré que la HVPE pouvait être un outil efficace pour le façonnage d'objets et de structures 3D à l'échelle micrométrique, sub-micrométrique et nanométrique. Il ne s'agit pas d'inscrire la HVPE en concurrente de la MOVPE et de la MBE, mais de la placer comme complémentaire pour la synthèse de certains types d'objets où elle pourrait être plus efficace, plus économique et moins polluante. En la matière, la synthèse de nanofils par HVPE semble être très prometteuse. L'étude préliminaire que nous avons effectuée révèle un potentiel qu'il faut explorer et mener rapidement vers des conclusions. La communauté des nanofils semiconducteurs est encore jeune. La MBE a

révélé ses limites. La MOVPE est performante pour les nanofils courts à variation de composition axiale ou radiale, qui se sont révélés ad-hoc pour les applications optiques (bien que les problèmes de tapering et de la présence de défauts cristallins ne soient pas réglés). Dans ce contexte, la HVPE apporte les perspectives d'applications liées aux nanofils longs. Les américains sont en avance sur ces applications sur le silicium (dont la physique de croissance est la même que pour les III-V sous chlorures), qui couvrent un vaste champ et touchent la physique, la chimie, la médecine. Sans compter qu'il est tout à fait possible de réaliser des hétérostructures quantiques par HVPE (démonstré par le LASMEA). Dans le contexte des Nanosciences, la HVPE, l'outil épitaxial des fortes vitesses de croissance, mérite paradoxalement une audience élargie.

Annexe A

Expression des potentiels chimiques d'un gaz, d'une surface et d'un cristal.

1. La fonction de partition totale d'un système complexe gaz-surface-cristal est :

$$Z = Z_c \cdot Z_s \cdot Z_g$$

- (a) Z_c est la fonction de partition du cristal :

$$Z_c = z_c^{N_c}$$

où

z_c est la fonction de partition d'une molécule de cristal,
 N_c est le nombre de ces molécules.

- (b) La fonction de partition des molécules de surface s'écrit :

$$Z_s = \frac{N! \prod_i z_i^{N_i}}{\prod_i N_i! (N - \sum_i N_i)!}$$

où

N est le nombre de sites de surface ;
 N_i est le nombre d'espèces i adsorbées ;

$$N_v = \left(N - \sum_i N_i \right)$$

- (c) Z_g est la fonction de partition des molécules gazeuses :

$$Z_g = \prod_i \frac{z_{ig}^{N_{ig}}}{N_{ig}!}$$

où

N_{ig} est le nombre de molécules gazeuses d'espèce i ,

z_{ig} est la fonction de partition de la molécule gazeuse i .

2. Expression des potentiels chimiques :

L'énergie libre du système est : $F = -k_B T \ln Z$

Considérons la réaction générale : $A + B + \dots \rightleftharpoons C + D + \dots$

A l'équilibre, la variation totale de l'énergie libre associée à cette réaction est $dF = 0$, d'où :

$$\mu - A + \mu_B + \dots = \mu_C + \mu_D + \dots$$

avec : $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right) = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)$, potentiel chimique du système des N_i molécules.

Les potentiels chimiques du cristal, du système d'espèces adsorbées et du gaz s'écrivent avec les notations utilisées précédemment :

$$\mu_c = k_B T \ln \left(\frac{1}{z_c} \right) \quad \text{pour le cristal,}$$

$$\mu_i = k_B T \ln \left(\frac{N_i}{N_v z_i} \right) \quad \text{pour le gaz d'espèces adsorbées,}$$

$$\mu_{ig} = k_B T \ln \left(\frac{N_{ig}}{z_{ig}} \right) \quad \text{pour le système des } N_i \text{ molécules gazeuses.}$$

Les termes correspondant aux énergies potentielles de liaison seront toujours explicités en dehors des fonctions de partition.

Ainsi, les fonctions de partition regrouperont les états de translation, de vibration et de rotation des espèces gazeuses, les états de vibration des espèces adsorbées et cristallines.

Annexe B

Calcul du rendement de décomposition de l'arsine

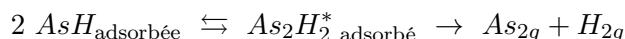
On rappelle ici la définition du rendement de décomposition d' AsH_3

$$r = 1 - \frac{N_{AsH_{3g}}}{N_{AsH_{3g}}^{introduites}}$$

avec $(dN_{AsH_{3g}}) / \text{unité de volume} \cdot V = (dN_{AsH}) / \text{unité de surface} \cdot S$ à l'intérieur du tube d'amenée.

1. Calcul de dN_{AsH_3} :

Nous appliquerons la théorie du complexe activé [1] sur la réaction de désorption des molécules As_{2g} en surface :



La déshydrogénation des molécules AsH s'effectue par l'intermédiaire d'un complexe activé $As_2H_2^*$ d'énergie supérieure aux états initial et final. L'énergie des potentiels chimiques exprimant l'équilibre de la réaction s'écrit à l'aide des fonctions de partition des espèces adsorbées (annexe A) :

$$(1) \iff \ln \left(\frac{N_{As_2H_2}^*}{N_v} \cdot \frac{1}{z_{As_2H_2}^*} \right) = 2 \ln \left(\frac{N_{AsH}}{N_v} \cdot \frac{1}{z_{AsH}} \right)$$

où

N_v : nombre de sites de surface vacants par unité de surface ;

N_i : nombre de molécules adsorbées d'espèce i par unité de surface ;

z_i : fonction de partition de l'espèce i comprenant le terme énergétique.

On définit le taux de recouvrement Θ_i en espèces i par le rapport :

$$\Theta_i = \frac{N_i}{N}$$

Si N est le nombre le nombre total de sites de 1/2 cristal par unité de surface.
Le taux de recouvrement en complexes activités est alors :

$$\Theta_{As_2H_2}^* = \frac{N_{As_2H_2}^*}{N}$$

et le taux de recouvrement en sites vacants est :

$$\Theta_v = \frac{N_v}{N}$$

L'expression (1) est alors équivalente à :

$$(1) \iff \Theta_{As_2H_2}^* = \frac{\Theta_{AsH}^2}{\Theta_v} \cdot \frac{z_{As_2H_2}^*}{z_{AsH}^2}$$

Pour créer un complexe $As_2H_2^*$, il faut deux molécules AsH . On peut alors trouver une relation qui lie la vitesse de déshydrogénation des molécules AsH à celle de la formation des complexes activés :

$$\frac{dN_{AsH}}{dt} = -2 \frac{dN_{As_2H_2}^*}{dt}$$

Si \bar{v} est la vitesse moyenne d'une molécule activée suivant la direction de déplacement et δ la barrière de potentiel que franchissent les molécules activées, on peut écrire :

$$\frac{dN_{AsH}}{dt} = -2 \frac{\bar{v}}{\delta} N_{As_2H_2}^*$$

Grâce à la relation (1), on peut alors écrire :

$$(2) \iff \frac{dN_{AsH}}{dt} = -2 \frac{\bar{v}}{\delta} N \frac{\Theta_{AsH}^2}{\Theta_v} \cdot \frac{z_{As_2H_2}^*}{z_{AsH}^2}$$

avec $N_{As_2H_2}^* = \Theta_{As_2H_2}^* N$.

En posant $\bar{v} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{As_2H_2}^*} \right)^{1/2}$

K_B : constante de Boltzmann, T température, $m_{As_2H_2}^*$ masse du complexe activité, et en exprimant les fonctions de partition (annexe C) on a :

$$(2) \iff \frac{dN_{AsH}}{dt} = -A \frac{\Theta_{AsH}^2}{\Theta_v}$$

en posant $A = 2 \frac{k_B T}{h} \frac{z_{0H_2}^*}{z_{H_2}^*} N \exp\left(-\frac{1}{K_B T} (\epsilon_{As_2H_2}^* - 2\epsilon_{AsH})\right)$

(z' : fonction de partition hors terme énergétique - voir convention de notation en annexe A ; h : constante de Planck).

2. Calcul du rendement de décomposition :

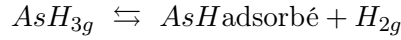
A partir de N_{AsH} , nous remontons au calcul du rendement de décomposition avec :

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = -\frac{1}{N_{AsH_{3g}}^i} \cdot \frac{dN_{AsH_{3g}}}{dt} \\ \frac{dN_{AsH_{3g}}}{dt} = \frac{S}{V} \cdot dN_{AsH} dt \end{cases}$$

$$\text{Soit (3)} \iff \frac{dr}{dt} = \frac{A}{N_{AsH_{3g}}^i} \frac{P}{S} \frac{\Theta_{AsH}^2}{\Theta_v}.$$

$$\left(\frac{S}{V} = \frac{\text{Section du tube}}{\text{Volume du tube}} = \frac{\text{Périmètre de la section}}{\text{Section}} \right).$$

Le taux de recouvrement en espèce AsH peut être à partir de la réaction globale d'adsorption des molécules AsH_{3g} :



L'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre (annexe A) permet d'écrire :

$$\frac{N_{AsH_{3g}}}{z_{AsH_{3g}}} = \left(\frac{N_{AsH}}{N_v} \cdot \frac{1}{z_{AsH}} \right) \left(\frac{N_{H_{2g}}}{z_{H_{2g}}} \right)$$

$$\text{Soit (4)} \iff \frac{\Theta_{AsH}}{\Theta_v} = \frac{z_{AsH} \cdot z_{H_{2g}}}{z_{AsH_{3g}}} \frac{[AsH_{3g}]}{[H_{2g}]}.$$

($[x]$: pression partielle de l'espèce x).

Θ_v étant défini par le nombre de sites vacants rapporté au nombre de sites de surface, nous pouvons dire $\Theta_v = 1 - \Theta_{AsH}$ (l'hypothèse intrinsèque à cette relation étant l'absence d'impureté adsorbée).

En reportant l'expression de Θ_v dans (4), nous avons :

$$\Theta_{AsH} = \frac{Z [AsH_{3g}] / [H_{2g}]}{1 + Z [AsH_{3g}] / [H_{2g}]}$$

Si Z définit la rapport de fonctions de partition :

$$Z = \frac{Z_{AsH} \cdot Z_{H_{2g}}}{Z_{AsH_{3g}}}$$

Le rendement de décomposition devient :

$$(3) \iff \frac{dr}{dt} = \frac{P}{S} \frac{1}{N_{AsH_3g}^i} A \frac{Z^2 [AsH_{3g}]^2 / [H_{2g}]^2}{1 + Z [AsH_{3g}] / [H_{2g}]}$$

3. Analyse du système :

\implies Soit $f_{AsH_3}^i$ la fraction molaire d' AsH_{3g} introduite dans le tube :

$$f_{AsH_3}^i = \frac{[AsH_{3g}^i]}{[AsH_{3g}^i] + [H_{2g}]}$$

En régime dilué d'arsine, nous pouvons exprimer la fraction molaire d'arsine par :

$$f_{AsH_3}^i = \frac{[AsH_{3g}^i]}{[H_{2g}]}$$

alors

$$\frac{[AsH_{3g}]}{[H_{2g}]} = (1 - r) f_{AsH_3}^i$$

avec $[H_{2g}] = 1 \text{ atm}$.

\implies Dans l'hypothèse où le taux de recouvrement de la surface de quartz en molécules AsH est importante, on aura :

$$\frac{\Theta_{AsH}^2}{\Theta_v} \gg 1$$

alors $Z(1 - r) f_{AsH_3}^i \gg 1$.

L'expression (3) devient :

$$(3) \iff \frac{dr}{dt} = \frac{P}{S} \frac{1}{N_{AsH_{3g}}^i} AZ(1 - r) f_{AsH_3}^i$$

4. Intégration sur le tube d'amenée :

$$(3) \iff \left(\frac{1}{1 - r} \right) dr = \frac{P}{S} \frac{A}{N_{AsH_{3g}}^i} Z f_{AsH_3}^i dt$$

Partition du tube : on intègre de r_{n-1} à r_n :

$$(5) \iff \ln \left(\frac{1 - r_{n-1}}{1 - r_n} \right) = \frac{P}{S} \frac{A}{N_{AsH_{3g}}^i} Z f_{AsH_3}^i \delta t$$

Expression des paramètres expérimentaux :

les données expérimentales sont la géométrie du tube d'amenée (longueur, section), le débit total du flux gazeux dans le tube. Soit C_{exp} le coefficient défini par :

$$C_{exp} = \frac{P}{S} \frac{f_{AsH_3}^i}{N_{AsH_{3g}}^i} \delta t$$

Le rendement de décomposition r de l'arsine s'exprime alors comme le produit d'un coefficient expérimental par des coefficients de fonctions de partition :

$$(5) \iff \ln \left(\frac{1 - r_{i-1}}{1 - r_i} \right) = C_{exp} \cdot A \cdot Z$$

Le calcul des termes C_{exp} , A , et Z est effectué en annexe C.

L'expression finale du rendement de décomposition est :

$$(5) \iff \ln \left(\frac{1 - r_{i-1}}{1 - r_i} \right) = 6.5624 \cdot 10^{-3} \cdot T^{\frac{7}{2}} \cdot \frac{l_i^{(cm)} d^{(mm)}}{J^{(cm^3 \text{ mm}^{-1})}} \exp \left(-\frac{\Delta \epsilon}{KT} \right)$$

$$i = 1 \dots n,$$

$$K = 1.9872 \text{ cal/mol/K}$$

$$\text{et } \Delta \epsilon = \epsilon_{As_2H_2}^* - \epsilon_{AsH} + \epsilon_{H_{2g}} - \epsilon_{AsH_{3g}} \text{ exprimé en cal/mol.}$$

5. Paramétrage du modèle :

Nous avons paramétré le terme énergétique en accordant la relation (5) avec les mesures expérimentales du taux de décomposition de l'arsine de Den Baars et al [2].

Den Baars introduit un mélange AsH_3/H_2 dans un tube de quartz de diamètre 5.0 cm et de longueur 12.5cm. La concentration résiduelle en AsH_3 à la sortie du tube est mesurée par spectroscopie d'absorption infra-rouge, en fonction de la température. Les données géométriques du tube ainsi que la vitesse moyenne de passage du mélange gazeux (1.25 cm/s) sont utilisées dans le calcul du coefficient expérimental C_{exp} .

Bibliographie

- [1] **S. Glasstone ; K. J. Laidler ; H. Eyring-** Mc. Granhill, New York (1965).
- [2] **D. Baars ; B. Y. Maa ; P. D. Dapkus ; A. D. Danner ; H. C. Lee-** Journal of Crystal Growth 1986, Vol. 77, pp. 188.

Annexe C

Calcul des coefficients A , Z et C_{exp} relatifs au calcul du rendement de décomposition de l'arsine

1. Calcul du coefficient A :

$$A = 2 \frac{\bar{v}}{\delta} N \frac{z'_{As_2H_2}}{z'_{AsH}} \exp \left[-\frac{(\epsilon_{As_2H_2}^* - 2\epsilon_{AsH})}{KT} \right]$$

avec z'_i : fonction de partition de l'espèce i hors terme énergétique - voir convention de notation en annexe A.

Expression des fonctions de partition $z'_{As_2H_2}$ et z'_{AsH} :

La fonction de partition de la molécule $As_2H_2^*$ adsorbée contient un terme de translation le long de la barrière de potentiel de largeur δ :

$$z'_{As_2H_2} = \delta \sqrt{\frac{2\pi m_{As_2H_2}^* KT}{h^2}} \cdot z'_{0,As_2H_2}$$

z'_{0,As_2H_2} est approximée par : $z'_{0,As_2H_2} = z'_{As_2} \cdot z'_{0,H_2}$.

D'autre part, la fonction de partition d'une molécule AsH adsorbée s'écrit :

$$z'^2_{AsH} = z'_{As_2} \cdot z'_{H_2}$$

d'où

$$\frac{z'_{As_2H_2}}{z'^2_{AsH}} = \delta \sqrt{\frac{2\pi m_{As_2H_2}^* KT}{h^2}} \cdot \frac{z'_{0,H_2}}{z'_{H_2}}$$

et A s'écrit avec $\bar{v} = \sqrt{\frac{KT}{2\pi m_{As_2H_2}^*}}$:

$$A = 2N \frac{KT}{h} \frac{z'_{0,H_2}}{z'_{H_2}} \exp \left[-\frac{(\epsilon_{As_2H_2}^* - 2\epsilon_{AsH})}{KT} \right]$$

Application numérique :

- (a) Pour une molécule de surface constitué de n atomes : $z'_s = \left(\frac{T}{T_E}\right)^{3n}$
 $\left(\frac{T}{T_E}\right)^{3n}$ représentant un terme de vibration où T_E est la température d'Einstein $\approx 200K$.
 D'où
 $z'_{H_2} = \left(\frac{T}{T_E}\right)^6$
- (b) z'_{0,H_2} s'exprime à l'aide de la fonction de partition de la molécule H_{2g} à laquelle on enlève un terme de translation :

$$z'_{0,H_2} = \frac{1}{\delta \sqrt{\frac{2\pi m_{H_2}^* KT}{h^2}}} z'_{H_{2g}}$$

La fonction de partition d'une molécule gazeuse est le produit des fonctions de partition de translation, de vibration, de rotation. La fonction de partition nucléaire sera négligée devant les termes exponentiels énergétiques.

$$z'_{H_{2g}} = V \left(\frac{2\pi m_{H_2} KT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 I_{H_{2g}} KT}{2h^2} \cdot 1$$

avec $I_{H_{2g}} = m_H \cdot \frac{d_{H-H}^2}{2} = 4.6213 \cdot 10^{-48} Kg.m^2$, moment d'inertie de la molécule H_{2g} , V volume moléculaire.

A.N. : $A = 1.00367 \cdot 10^{40} \cdot N \cdot \frac{V}{\delta} \cdot T^{-3}$. terme énergétique (système S.I.).
 Le rapport V (volume moléculaire) / δ (largeur de la barrière de potentiel) définit une surface moléculaire s :

$$\frac{V}{\delta} = s$$

Le nombre de sites de surface N étant défini par le rapport S (Surface totale) / s , alors :

$$N \frac{V}{\delta} = S$$

Nous travaillons par unité de surface, par conséquent :

$$A = 1.00367 \cdot 10^{40} \cdot T^{-3} \cdot \exp \left[-\frac{(\epsilon_{As_2H_2}^* - 2\epsilon_{AsH})}{KT} \right]$$

2. Calcul du coefficient Z :

$$Z = \frac{z'_{AsH} \cdot z'_{H_{2g}}}{z'_{AsH_{3g}}} \cdot \exp \left[-\frac{(\epsilon_{AsH} + \epsilon_{H_{2g}} - \epsilon_{AsH_{3g}})}{KT} \right]$$

avec

$$z'_{AsH} = \left(\frac{T}{T_E} \right)^6 ;$$

$$z'_{H_{2g}} = V \left(\frac{2\pi m_{H_2} KT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 I_{H_{2g}} KT}{2h^2} ;$$

$$z'_{AsH_{3g}} = V \left(\frac{2\pi m_{AsH_3} KT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2}{3} \left(\frac{2\pi I_{AsH_{3g}} KT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot 3$$

A.N. : avec $z'_{\text{rotation}}(AsH_{3g}) = 4.8257 \cdot 10^{-2} \cdot T^{3/2}$ système S.I.,

$$Z = 2.54588 \cdot 10^{-18} \cdot T^{\frac{11}{2}} \cdot \exp \left[-\frac{(\epsilon_{AsH} + \epsilon_{H_{2g}} - \epsilon_{AsH_{3g}})}{KT} \right]$$

3. Calcul du coefficient C_{exp}

$$C_{exp} = \frac{P}{S} \frac{f_{AsH_3}^i}{N_{AsH_{3g}}^i} \delta t$$

– Données géométriques :

$$\frac{P}{S} = \frac{4}{d} \quad \text{si } d : \text{diamètre du tube d'amenée.}$$

$\delta t = \frac{l_i}{v}$, avec $l = \sum_i l_i$, longueur du tube d'amenée, partitionné en i éléments de longueur l_i et de température T_i , parcouru par un flux de vitesse v .

En exprimant v en fonction du débit de gaz introduit, on obtient :

$$\delta t = \frac{1.5 \cdot 10^{-1} l_i^{(cm)} \pi d^2 (mm)}{J (cm^3 \cdot mm^{-1})}$$

– Données initiales d' AsH_{3g} :

$$\frac{f_{AsH_3}^i}{N_{AsH_{3g}}^i} = \frac{1}{P_{H_{2g}}^i} \cdot KT$$

196 *Calcul des coefficients A , Z et C_{exp} relatifs au calcul du rendement de décomposition de l'arsine*

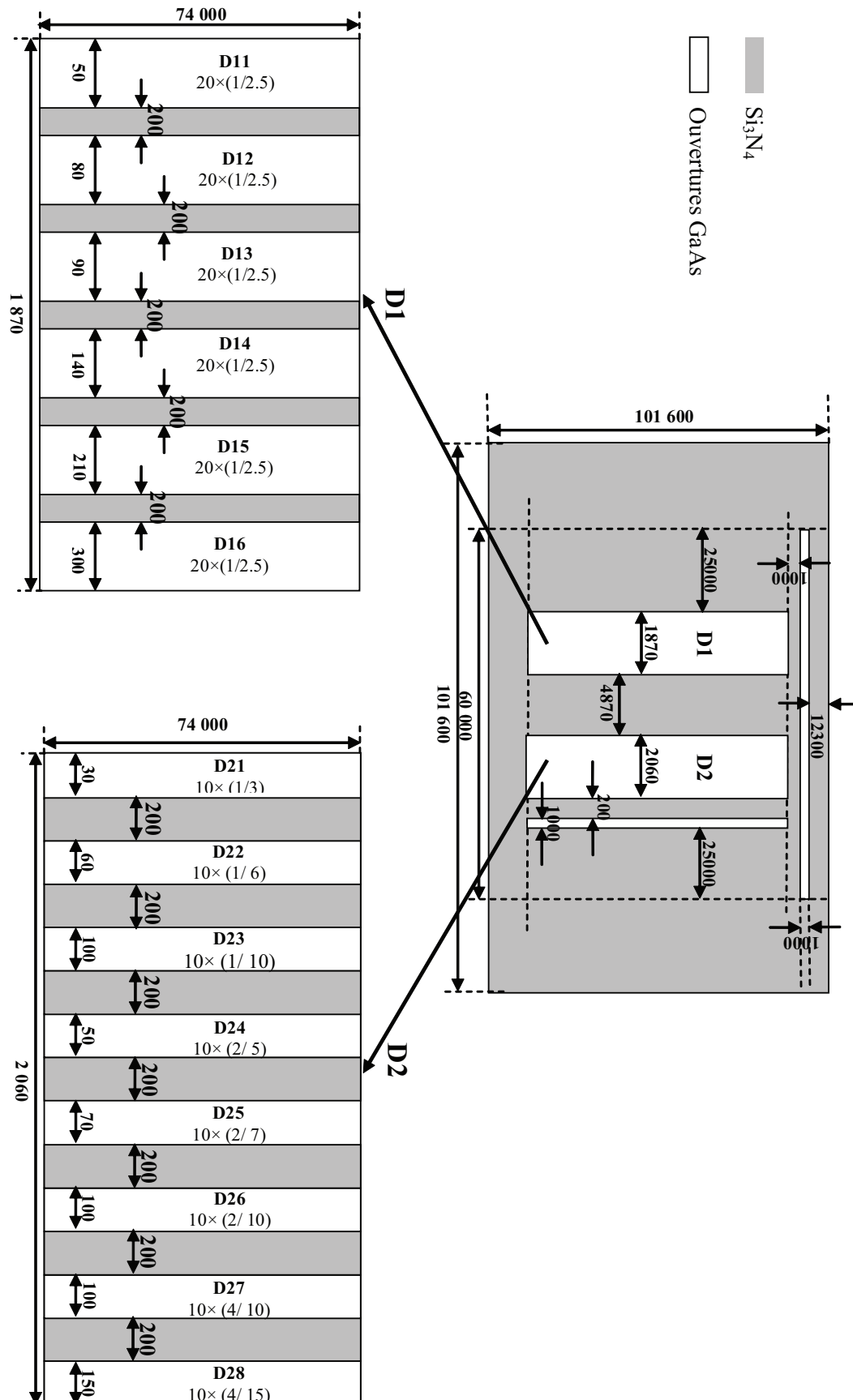
en travaillant par unité de volume, avec $P_{H_{2g}}^i = 1 atm.$ soit $1.01325 \cdot 10^5 Pa.$

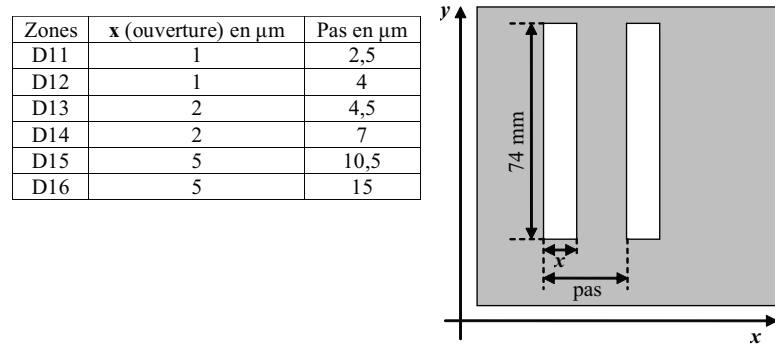
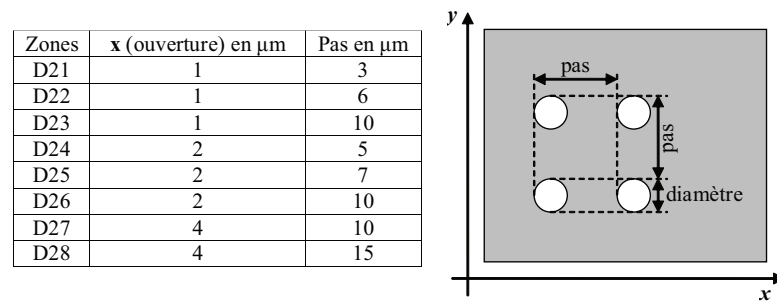
D'où

$$C_{exp} = 2.56823 \cdot 10^{-25} \frac{l_i d}{J} T$$

Annexe D

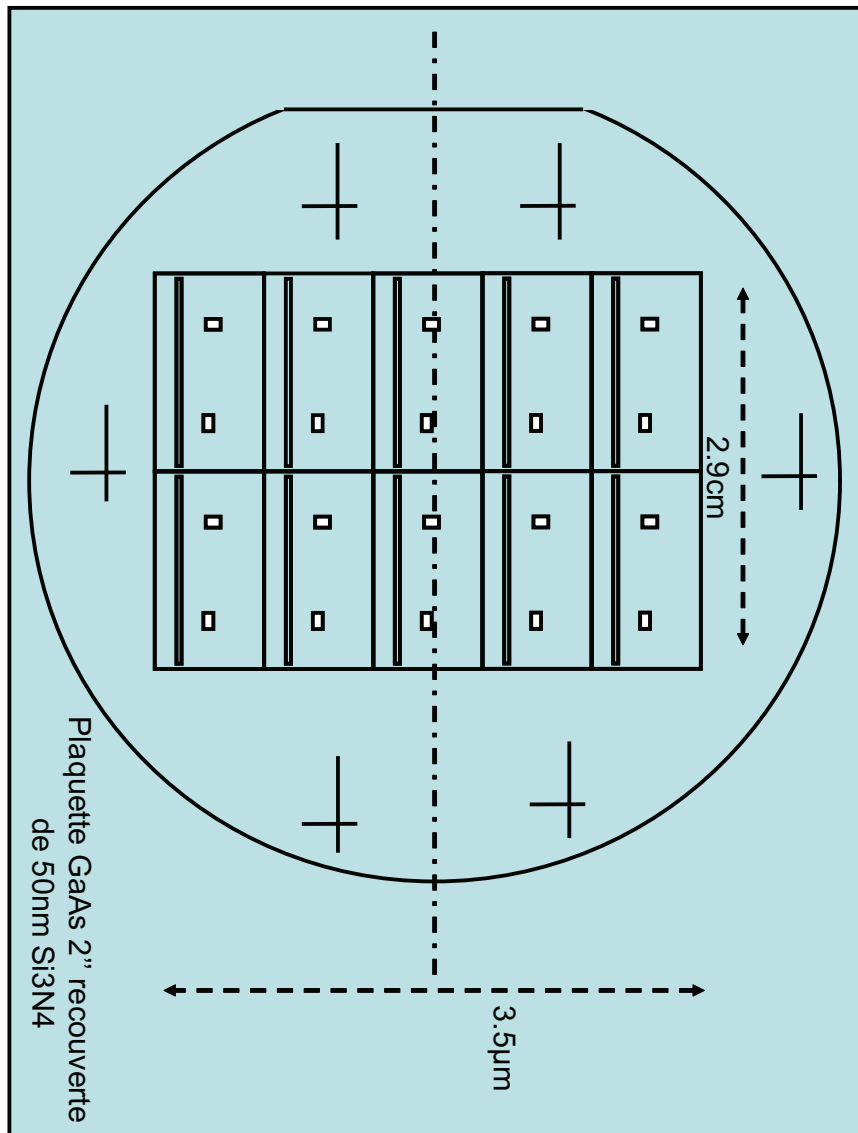
Design du masque contenant des ouvertures micrométriques



FIGURE D.1 – Configuration des zones $D1n$.FIGURE D.2 – Configuration des zones $D2n$.

Annexe E

Design du masque contenant des ouvertures sub-micrométriques



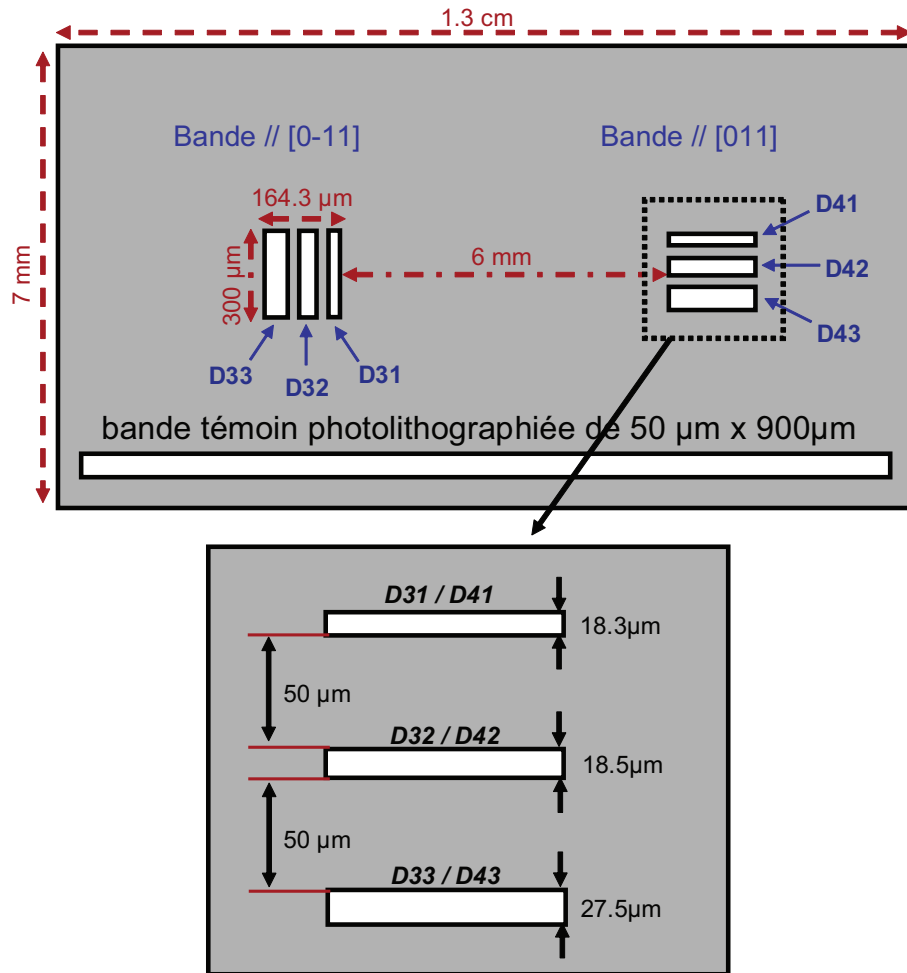


FIGURE E.1 : Disposition des bandes sur le masque sub-micrométrique.

Label		w (nm)	L (μm)	aire ouverte/aire masquée : $w/(L-w)$
bandes // à $[0\bar{1}1]$	bandes // à $[011]$			
D31	D41	300	2	17%
D32	D42	500	2	33%
D33	D43	500	3	20%

TAB. E.1 : Dimension des bandes du masque sub-micrométrique. w : ouverture, L : période. Les séries de bandes $D3n$ sont gravées parallèles à la direction $[0\bar{1}1]$, et les séries de bandes $D4n$ sont gravées parallèles à la direction $[011]$.

Résumé

Nous avons proposé d'étudier le potentiel de l'outil d'épitaxie HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) au façonnage d'objets semiconducteurs à l'échelle sub-micrométrique par croissance à morphologie contrôlée. Un bâti HVPE 3 pouces a tout d'abord été conçu et installé. La croissance de GaAs (100) a été calibrée et modélisée thermodynamiquement et cinétiquement. La croissance sélective de réseaux de bandes a été ensuite validée à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique pour le façonnage de "grating lines", avec des rapports de forme inégalés dans la littérature par l'approche bottom-up. Des pointes GaAs dopées Zn ont été synthétisées pour l'injection de spin. Nous avons enfin démontré la faisabilité par VLS-HVPE, de nanofils de GaAs de diamètre constant sur des longueurs inégalées (40 μm en moyenne), et présentant une remarquable qualité cristallographique. Cette dernière étude permet d'envisager des perspectives d'application liées aux nanofils longs pour les III-V, jusque là exploitées uniquement pour le silicium. Tous les résultats sont expliqués à partir de la physique de la croissance HVPE qui met en oeuvre des précurseurs gazeux chlorés. On décrit comment la cinétique de décomposition rapide de ces précurseurs permet de jouer de l'anisotropie de croissance intrinsèque des cristaux pour le contrôle des morphologies.

Ces travaux montrent que dans le contexte des Nanosciences, la HVPE, outil épitaxial des fortes vitesses de croissance, mérite paradoxalement une audience élargie, et pourrait s'inscrire comme un outil complémentaire efficace aux procédés MOVPE et MBE pour la synthèse ascendante de certain type d'objets nanométriques.

Mots clés

Epitaxie en Phase Vapeur par la méthode aux Hydrures (HVPE), arséniure de gallium (GaAs), épitaxie sélective, croissance catalytique VLS (Vapeur Liquide Solide), nanofils

Abstract

We proposed to study the potential of the HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) epitaxial tool for the shaping of semiconductor objects with controlled morphology at sub-micrometer scale. A 3-inch HVPE reactor was first designed and installed. The growth of GaAs (100) was calibrated and modeled thermodynamically and kinetically. Grating lines were synthesized by selective growth at micrometer and sub-micrometer scale, exhibiting the highest aspect ratio ever observed for the bottom-up approach. GaAs:Zn tips were grown for spin injection. We have finally demonstrated the feasibility of Au-assisted VLS (Vapour Liquid Solid) growth in a HVPE environment. GaAs nanowires were grown by VLS-HVPE with a constant cylinder shape over unusual length (40 μm in average). This study allows to consider the prospects of application related to long nanowires for the III-V, which were already addressed for silicon. All results are explained from the physics of HVPE which implements chloride growth precursors. High decomposition kinetics of these precursors allows to play with the intrinsic growth anisotropy of the crystals in order to control various 3D morphologies.

This work shows that in the context of Nanoscience, the fast growth HVPE tool paradoxically deserves a wider audience and may register as an effective complementary tool to the MOVPE and MBE processes for the bottom-up synthesis of nanometer objects.

Key words

Hydride Vapour Phase Epitaxy (HVPE), gallium arsenide (GaAs), selective epitaxy, catalyst growth VLS (Vapour Liquid Solid), nanowires (NWs).